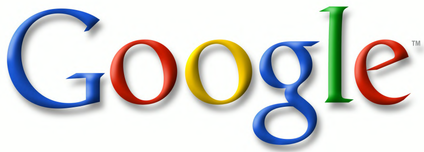


Jahres-Bericht

über

die Fortschritte

der

physischen Wissenschaften;

von

Jacob Berzelius.

Eingereicht an die schwedische Akademie der Wissenschaften, den 31. März 1833.

Aus dem Schwedischen übersetzt

von

F. Wöhler.

Dreizehnter Jahrgang.

Tübingen,
bei Heinrich Laupp.
1834.

Inhalt.

Physik und Chemie.

Mineralogie.

Pflanzenchemie.

Thierchemie.

Geologie.

Physik und Chemie.

Schall. Vocaltöne und Zungenpfeifen.

Die Theorie vom Schall bietet eine reiche Quelle für Forschungen dar, und manchen ganz allgemeinen Umstand in diesem Felde konnte die Theorie bis jetzt noch nicht in ihr Gebiet hineinziehen. Jedes Ohr gewahrt mit Leichtigkeit nicht allein den Unterschied zwischen dem Ton einer Violine und dem einer Trompete, sondern es unterscheidet auch zwischen den gleichartigeren Tönen ungleicher Saiteninstrumente, so wie zwischen den ungleichen Stimmen verschiedener Individuen, wenn diese auch dieselben Musiknoten mit demselben Vocalton ausdrücken; dessen ungeachtet vermag die Theorie noch nicht genügend zu erklären, in was eigentlich dieser Unterschied im Klang besteht. Selbst die Töne, welche die Vocaltöne der menschlichen Stimme bilden, konnten nur schwierig durch Kunst hervorgebracht werden. Bekanntlich versuchte man schon in früheren Zeiten Instrumente zu verfertigen, welche künstlich die menschliche Rede nachahmen sollten, allein die Berichte davon waren entweder offenbar erdichtet, oder sie beruhten auf Betrug. Es ist anzunehmen, daſs van Kempelen und Kratzenstein die einzigen seien, die hierin einige Fortschritte gemacht haben. Der erstere versuchte vermittelst einer Zungenpfeife, aus der die Luft in eine trompetenförmige Mündung geführt wurde, auf die Weise

die Vocaltöne nachzumachen, dafs er mehr oder weniger die Oeffnung mit der Hand verschlofs, wobei jedoch der Unterschied zwischen dem Vocalton nicht so deutlich wurde, dafs er bestimmt, z. B. für *a* oder *o* zu erkennen war, wenn sie nicht dicht hinter einander hervorgebracht wurden. Kratzenstein machte in der Form der Zungenpfeife eine glückliche Veränderung. Statt dafs die zitternde Zunge an die Kanten der Pfeife stiefs, machte er sie gerade so grofs, dafs sie die Oeffnung der Pfeife ausfüllte, in welcher sie frei vibrirte, und wodurch die Vocaltöne noch deutlicher wurden. Diese Aufgabe, nämlich die Hervorbringung von Vocaltönen, hat Willis *) zum Gegenstand einer sehr interessanten Untersuchung gemacht. Er bediente sich hierzu einer Zungenpfeife nach Kratzenstein's Construction, aus welcher die Luft mit einem gewissen constanten Druck in eine Röhre getrieben wurde, die während des Tönens der Pfeife verlängert oder verkürzt werden konnte. Die Vorrichtung war ungefähr so, als wenn man in ein cylindrisches Rohr einen Stempel steckt, welcher in dem einen Ende das Rohr ausfüllt, und welcher, gleich dem Stiefel in einer Spritze, vor- und rückwärts schiebbar ist, indem dieser Stempel selbst ein Rohr ist, in dessen, in dem Cylinder gleitendem Ende sich eine Zungenpfeife befindet. Bläst man in dieses Rohr, während der Cylinder vor- und rückwärts geschoben wird, so kann man auf diese Weise das vor der Zungenpfeife befindliche Rohr verlängern oder verkürzen. Hierbei werden nun, in dem Maafse der Verlängerung des Rohrs, die Vocaltöne in folgender Ordnung hervorgebracht: *i e a o u*; der letz-

---

*) Poggend. Annal. d. Physik u. Chemie. XXIV. 397.

tere fährt dann bei weiterer Verlängerung fort und geht darauf in *o a e i* über, indem das *i* gleichfalls fortfährt, aber während eines kürzeren Theils der Verlängerung, um dann in *e a o u* überzugehen, worauf dieselben Abwechselungen von Neuem eintreten. Der Vocalton *ä* kommt auf dieser Skale zwischen *e* und *a*, und der Ton *au* (*o*) zwischen *a* und *o* vor. Der Ton *ö* ist aber nicht darauf. Bei diesen Versuchen fand es sich, dafs, wenn der Ton der Zungenpfeife etwas hoch ist, kein *u* entsteht, sondern das *o* sich verlängert und in *a* übergeht. Wird der Ton noch höher, so geht auch das *o* aus und das *a* geht in *e* zurück. Dieser Umstand erklärt, warum Sänger in den hohen Tönen nicht den Vocalton *u* und selten *o* ausdrücken können.

Combinationstöne.

Im Jahresbericht 1831, pag. 1., erwähnte ich Weber's Versuche mit Tartinischen oder Combinations-Tönen, und die von ihm darüber dargelegte einfache Ansicht. Ueber denselben Gegenstand hatte schon längere Zeit vorher Hällström Versuche angestellt, und die Theorie, wozu diese zu führen schienen, in einer zu Åbo herausgegebenen akademischen Dissertation *) dargelegt, — eine Art der Publication, die gegenwärtig in keiner Weise mehr der Allgemeinheit entspricht, welche die Fortschritte der Wissenschaft verlangt, und die sich daher gewöhnlich nicht weiter, als auf die Universität erstreckt, wo die Arbeit wie eine Studenten-Uebung geschätzt wird. Aus diesem Grunde hat nun Hällström seine Versuche mit einigen Zusätzen bekannt gemacht **), so dafs sie nun vom gröfseren wis-

*) De tonis combinationis. Aboe 1819.

**) Poggend. Annal. XXIV. 430.

senschaftlichen Publicum beurtheilt werden können. Seine Versuche hatte er mit der, beim Brand von Åbo zerstörten, schönen Orgel der Domkirche dieser Stadt angestellt. Die Versuche sind tabellarisch aufgestellt und leiten zu dem Resultat, dafs, wenn auch nicht die über diese Töne früher aufgestellte Theorie dadurch gänzlich verworfen wird, sie doch Erscheinungen hervorgebracht haben, die davon nicht erklärt werden, und die Hällström veranlafsten, die Aufmerksamkeit des berühmten Verfassers der *Wellenlehre* darauf zu lenken. In Betreff des Einzelnen der Abweichungen von der Theorie mufs ich auf die Abhandlung verweisen.

Klangfiguren, neue Art sie hervorzubringen.

Marx *) hat eine neue Art, die Klangfiguren hervorzubringen, beschrieben. Eine in Aether aufgeweichte Kautschuckflasche, die vor dem Aufblasen zur Austreibung des Aethers in kochendheifses Wasser getaucht wird, bläst er zu einem Ballon von erforderlicher Dünne auf. Aus diesem Ballon, nachdem er nach einigen Tagen fest geworden ist, schneidet er Scheiben, die über 3 bis 6 Zoll weite Cylinder von Metall, Glas oder Holz gespannt werden, so dafs wie mit einem Trommelfell die eine Oeffnung des Cylinders verschlossen ist. Um diese ausgespannten Häute in tönende Schwingung zu versetzen, leitet er von einem Blasebalg, z. B. von der Art, wie sie in den Laboratorien zum Glasblasen gebraucht werden, ein messingenes Rohr, versehen mit einem Hahn, so dafs der Durchgang der Luft durch das Rohr willkührlich vermehrt oder vermindert werden kann. Dieses Rohr ist an dem Ende mit einer Erweiterung versehen, ähnlich dem Mund-

*) Neues Jahrbuch der Chemie u. Physik, von Schweigger-Seidel. V. 148. VI. 109.

stück einer Trompete; über dieses Mundstück wird der Cylinder so mit seinem offenen Ende gestellt, dafs es mit seiner Abschnittsebene gegen die Haut parallel und so nahe gegen sie zu stehen kommt, ohne sie jedoch zu berühren, dafs beim Blasen mit dem Balg die Haut in tönende Vibration geräth. Sie gibt dann einen sehr starken Ton, verschieden hoch, je nach dem verschiedenen Abstand von dem Mittelpunkt, gegen welchen das Anblasen statt findet. Dieses Instrument nennt Marx *Aeolin.* Wird die Haut mit Sand bestreut, so bilden sich Figuren in demselben, und für diesen Endzweck ist eigentlich der Hahn vorhanden, indem man damit die Schwingungen mäfsigt, und dadurch die Figuren vollkommner macht. In Betreff der Theorie, welche Marx über das Eigenthümliche in der Form dieser Figuren versucht hat, verweise ich auf die Abhandlung.

Licht. Theorie seines Durchgangs durch Media und Brechung an ihrer Oberfläche, nach der Undulations-Hypothese.

Ueber den Durchgang des Lichts durch Media und seine Zurückwerfung von ihrer Oberfläche ist von Challis *), nach den Ansichten der Undulations-Hypothese eine Theorie aufgestellt worden. Diese Theorie, deren mathematische Deduction hier mitzutheilen nicht der Ort ist, gründet sich auf folgende Annahme: Der Aether, das Vehikel des Lichts, ist wie die Luft beschaffen; er durchdringt alle Media und besitzt aufser denselben und in denselben gleiche Dichtigkeit; gleichförmige oder homogene Media bestehen aus kleinen, materiellen sphärischen Atomen von gleicher Gröfse und gleichem Gewicht, nach einer gewissen Ordnung so nahe zusammenliegend, dafs eine grofse Anzahl davon in dem Cubus von $\frac{1}{10000}$ Zoll Raum hat, und doch einen geringen Theil

*) Philosophical Magazin and Annals etc. II. 161.

des Raums einnehmen, im Vergleich mit dem, den sie zwischen sich lassen.

Theorie der doppelten Strahlenbrechung u. der elliptischen Polarisation.

Neumann *) hat eine Theorie der doppelten Strahlenbrechung gegeben, im Ganzen dasselbe enthaltend, wie die, welche noch nicht lange von Cauchy versucht wurde. Eben so hat er für die von Metallflächen entstehende elliptische Polarisation des Lichts eine Theorie gegeben.**). In Betreff dieser Arbeiten muſs ich ganz auf die Abhandlung verweisen.

Leichter Versuch, die Interferenz des Lichts zu zeigen.

Baden Powell ***) hat einige einfache Versuche beschrieben, durch die sich in Lehrkursen mit Leichtigkeit die Erscheinungen zeigen lassen, die man die Interferenz des Lichts nennt, die Erscheinungen nämlich, wo durch Retardation der Breite einer halben Lichtwelle eines Strahls das Licht durch seine Addition zu dem anderen aufgehoben wird. Die auf diese Weise entstehenden Fransen von Schatten sieht man leicht, wenn man über eine kleine Linse auf der einen Seite einen feinen Faden spannt, und das Auge an die andere hält, indem man in die Flamme eines in einiger Entfernung stehenden Lichts sieht, und der Faden die Flamme der Länge nach theilt. Auch sieht man sie, wenn man nahe vor die Flamme eine mit einem feinen Spalt versehene Karte stellt, und das Licht in dieser Spalte durch die Spalte einer anderen, dicht an das Auge gehaltenen Karte in Entfernung von einigen Fuſs von der ersteren und parallel mit dem Spalt von dieser gestellt, betrachtet. Fresnel's Versuch,

---

*) Poggend. Annalen. XXV. 418.

**) A. a. O. XXVI. 89.

***) Phil. Mag. and Ann. etc. XI. 1. London and Edinb. Phil. Mag. and Journ. of Science. I. 433.

diese Erscheinungen mittelst zweier in einem sehr stumpfen Winkel gegen einander geneigten Glasebenen darzustellen, von dem Mehrere glaubten, er erfordere einen sehr genauen Apparat, glückt, nach Powell's Beobachtung, sehr leicht mit zwei Stücken von demselben Spiegelglas, an denen wenigstens eine der Seitenkanten glatt geschliffen ist; man legt sie auf einem ebenen Tisch mit den glatten Kanten gegen einander, und bewirkt die Neigung der einen mittelst eines darunter geschobenen feinen Keils oder zusammengelegten Papiers. Man mufs hierzu Sonnenlicht anwenden, welches mit einer Linse condensirt wird, so dafs es aufserhalb des Zimmers auf einen planen Spiegel fällt, von dem das Sonnenbild durch eine Oeffnung im Fensterladen hinein reflectirt wird. Es bleibt noch ein Desideratum, diesen schönen Versuch mit Hülfe des Lichts einer Flamme bewerkstelligen zu können.

Erklärung der gefärbten Ringe um leuchtende Punkte in nebeliger Luft.

Dove *) hat zu zeigen gesucht, dafs die Farbenbrechung, die sich bei nebeliger Luft um leuchtende Körper zeigt, nach denselben Prinzipien erklärbar sei, wie die Farbenbrechung in feinen, sich durchkreuzenden, auf Glas gezogenen Linien (z. B. 1140 Striche auf einen Pariser Zoll), darum weil man durch Vereinigung von Wasserdämpfen und gitterförmig geritztem Glas dasselbe Strahlenbrechungs-Phänomen, wie von mehreren Glasgittern, erhält. In Betreff der mathematischen Details dieser Erklärung verweise ich auf die Abhandlung.

Neue Art von gefärbter, fransenartiger Strahlenbrechung.

Von Brewster **) ist eine neue Art Lichtbrechung in gefärbten Fransen beschrieben worden, die durch Reflection zwischen zwei Linsen von achro-

*) Poggend. Annal. XXVI. 310.

**) L. and E. Phil. Mag. I. 19.

matischen Objectivgläsern entsteht, wenn eine convexe und eine concave Fläche, die nicht Theile einer genau gleich grofsen Kugel bilden, und also eine sehr schmale Luftscheibe zwischen sich lassen, zusammengelegt werden. Das Phänomen zeigt sich, wenn ein heller Punkt, z. B. eine sehr kleine Lichtflamme, von der Oberfläche des convexen Glases reflectirt und das Auge dicht hinter diese Flamme gestellt wird, indem man zwischen letztere und das Auge einen kleinen Schirm stellt; die zusammengelegten Gläser werden so gehalten, dafs die Flamme umgekehrt und grün gefärbt erscheint, und die ganze Area des Objectivglases erfüllt. Hinsichtlich der Beschaffenheit der dadurch entstehenden gefärbten Ringe und ihrer Abänderungen mufs ich auf die Abhandlung nebst ihren Abbildungen verweisen.

Einflufs der Temperatur-Veränderung auf doppelte Strahlenbrechung.

Mitscherlich's merkwürdige Entdeckung, dafs eine Temperatur-Veränderung ungleiche Ausdehnung in den Hauptrichtungen oder Krystallaxen von Krystallen, die nicht zum regulären System gehören, verursacht, berechtigte zu der Vermuthung, dafs bei diesen Körpern auch die doppelte Strahlenbrechung durch die Temperatur eine merkbare Veränderung erleiden werde. Auch bewies Mitscherlich auf eine eben so einfache als ingeniöse Art die Wirklichkeit dieser Idee durch Interferenz-Phänomene, die vermittelst polarisirten Lichts entstehen, wenn zwei, zu ungleichen Temperaturen erhitzte Lamellen desselben Krystalls einander so kreuzen, dafs ihre Krystallaxen einen rechten Winkel mit einander bilden. Da hierdurch nur ermittelt wurde, dafs der Unterschied zwischen der Refraction der beiden Strahlen, in die sich das Licht in einem doppelt brechenden Krystall theilt, bei Temperatur-Veränderung ungleich ausfalle, so blieb noch zu ermitteln

übrig, um wie viel die einzelne Refraction dieser beiden Strahlen verändert würde. Eine directe Untersuchung hierüber ist von Rudberg *) angestellt worden, und zwar mit denselben Prismen von Kalkspath, Bergkrystall und Arragonit, mit denen er seine früheren Versuche über absolute Refraction angestellt hatte. Die hierbei durch einen besonderen Apparat hervorgebrachte unveränderliche Temperatur-Differenz war 64°, und es wurde beim Kalkspath das sonderbare Verhalten beobachtet, daſs der am stärksten refrangibele Strahl durchaus keine merkbare Veränderung erlitt, während dagegen der weniger refrangibele bedeutend an Refraction zunahm. Beim Bergkrystall dagegen wird die Refraction beider Strahlen vermindert, wie es auch mit den drei Hauptstrahlen des zweiaxigen Arragonits der Fall ist.

Axen mit doppelter Refraction beim Glauberit.

Im Zusammenhang mit dem eben angeführten Versuch von Rudberg beobachtete Brewster eine bemerkenswerthe Erscheinung beim Glauberit, die im Ganzen mit den schon früher von Mitscherlich am Gyps gemachten Beobachtungen in Verbindung steht. Die Krystalle dieses Minerals haben bei ungefähr +15° zwei Axen von doppelter Strahlenbrechung für den rothen Strahl, aber nur eine für den violetten. Werden die Krystalle erhitzt, so gehen die beiden Axen des rothen Lichts immer mehr zusammen, und fallen bei einer gewissen Temperatur zu einer zusammen. Dieser Wärmegrad kann noch von der Hand gut ausgehalten werden; bei einem höheren Wärmegrad trennen sie sich wieder, und noch unter +100° hat der Krystall wieder zwei Axen von doppelter Strahlenbrechung für das rothe Licht, die sich aber nun so legen, daſs die

*) Poggend. Annal. XXVI. 291.

Ebene, in der sie sich befinden, rechte Winkel macht mit derjenigen, in der sie vorher lagen. Je mehr die Temperatur erhöht wird, um so mehr entfernen sich die optischen Axen von einander. Bei Abnahme der Temperatur gehen alle diese Erscheinungen wieder rückwärts. Dasselbe ist mit allen den anderen gefärbten Strahlen der Fall, allein die Temperatur, bei der ihre doppelten Axen zusammenfallen, ist ungleich, so daſs die für das violette Licht am meisten sich gegen einander neigen, und daher bei gewöhnlicher Lufttemperatur zu einer zusammenfallen. Kühlt man daher den Krystall künstlich bis zu 1°. ab, so sieht man die Axe des violetten Lichts sich allmälig in zwei zertheilen, und der Krystall hat nun für alle Farben zwei Axen von doppelter Strahlenbrechung. Während er alsdann erwärmt wird, gehen zuerst die Axen des violetten Lichts zusammen, und dann in ihrer Ordnung nach einander die übrigen Farben, zuletzt die der rothen; allein wenn dieſs geschieht, sind die übrigen wieder an einander vorbei gegangen, und der Krystall hat wieder zwei Axen von allen diesen, und bekommt sie zuletzt auch für den rothen Strahl, wenn die Temperatur darüber hinaus geht.

Strahlenbrechung im Borax und Arragonit.

Ein diesem wahrscheinlich analoges Verhältniſs haben Herschel und Nörrenberg *) beim Borax beobachtet. — Hinsichtlich einer sehr interessanten Strahlenbrechungs-Erscheinung im Arragonit, die von Erman d. j. beobachtet worden ist, muſs ich auf dessen Aufsatz verweisen **).

Sonderbarer chinesischer Spiegel.

Brewster ***) hat einen aus weiſsem chine-

---

*) Poggend. Annal. XXVI. 308.

**) A. a. O. 302.

***) Lond. and Edinb. Phil. Mag. and Journ. I. 438.

sischen Metall verfertigten, 5 Zoll breiten chinesischen Spiegel beschrieben. Seine polirte Oberfläche hat eine Convexität, welche das abgespiegelte Object ungefähr in halber Gröfse darstellt. Im Mittelpunkt der unpolirten Rückseite hat er einen Knopf zum Halten. Auf dieser Rückseite befinden sich verschiedene zirkelförmige, in erhabener Arbeit aufgedrückte Verzierungen. Dieser Spiegel hat die sonderbare Eigenschaft, dafs, wenn man das davon zurückgeworfene Sonnenbild auf eine Wand fallen läfst, die auf der Rückseite befindlichen Figuren, vermuthlich als Schatten, in dem klaren Spiegelbilde sichtbar werden. Es entstand hier die Aufgabe, zu erklären, wie auf diese Weise die Figuren sichtbar werden können. Swinton, der diesen Spiegel geschickt hatte, glaubt, dafs sie davon herrühren, dafs die Figuren auf der Rückseite vermittelst Druck gegen eine Form gebildet seien, und dafs die polirte Oberfläche des Metalls, auf der sie sonst nicht sichtbar sind, dadurch eine ungleiche Dichtigkeit bekommen habe, wodurch eine ungleich vollständige Reflection des Lichtes entstehe. Brewster jedoch hält diese Erklärung nicht für die richtige, sondern glaubt, dafs die Figuren auf der convexen Seite des Spiegels entweder gravirt oder geätzt, und dann bei dem Poliren die Striche oder die Aetzung so polirt worden seien, dafs sie nicht anders als durch Zurückwerfung des Sonnenbildes sichtbar würden. Die auf der Rückseite aufgedrückten Figuren hätten dann nur zum Endzweck, zu zeigen, welche Art von Figuren der Spiegel gibt, um auf diese Weise die von einem und demselben Künstler verfertigten Spiegel von verschiedenen Figuren von einander unterscheiden zu können.

Photometer. Potter *) hat ein auf ein ganz neues Prinzip sich gründendes Photometer in Vorschlag gebracht; allein ohne Abbildungen ist es unmöglich, davon einen Begriff zu geben.

Wärme. Ungleichheit der Wärmestrahlen in den ungleichen Theilen des prismatischen Farbenbildes vom Sonnenlicht.

Im vorigen Jahresbericht, p. 24., erwähnte ich des verbesserten thermomagnetischen Apparats, der von Nobili und Melloni als empfindlichstes Thermoscop angewendet worden ist. Der Gebrauch dieses Apparats hat zu mehreren wichtigen Untersuchungen über die Wärme geführt, die ohne denselben wahrscheinlich nicht ausführbar gewesen sein würden. Bei Untersuchungen über das Vermögen der Wärmestrahlen, durch verschiedene Media zu gehen, ist Melloni zu Resultaten gelangt, die alle Aufmerksamkeit verdienen. Er untersuchte zuerst das ungleiche Vermögen der Wärmestrahlen im prismatischen Farbenbild durch eine dünne Schicht von Wasser zu gehen, je nachdem sie von ungleichen Theilen des Farbenbildes kommen **). Bekanntlich sind in dem vom Sonnenlicht erhaltenen prismatischen Farbenbild die wärmenden Strahlen in der Art vertheilt, dafs vom Anfang des violetten Endes des Farbenbildes an sich ihre Menge allmälig zu einem Maximum vermehrt, welches, je nach der Materie, woraus das Prisma besteht, entweder in oder zunächst an das Roth fällt, worauf die Wärmestrahlen abnehmend aus dem rothen Ende des Farbenbildes herausgehen, wiewohl dieses Stück kürzer ist, als das zunehmende im Farbenbild. Es giebt also auf beiden Seiten des Maximums Stellen von gleicher Wärme oder sogenannte Isothermen. Melloni suchte ein relatives Maafs der Quantität der

*) Lond. and Edinb. Phil. Mag. and Journ. I. 174.

**) Annales de Ch. et de Phys. XLVIII. 385.

auf ungleiche Stellen des Farbenbildes fallenden Wärmestrahlen zu erhalten, und untersuchte alsdann das Verhalten in dem aufserhalb des Farbenbildes befindlichen Stück, wo die Wärmestrahlen abnehmen. Hierbei bediente er sich eines Prisma's von Crownglas, welches die Eigenschaft hat, das Maximum der Wärmestrahlen in das rothe Farbenbild zu legen, und bestimmte dabei die Entfernungen von diesen, welche Isothermen sind mit einer jeden ihrer Farben im Farbenbilde, und theilte dieses Feld in sechs Zonen, von denen die erste isotherm ist mit Rothgelb, und die siebente mit Violett. Als er aus diesen Zonen nach einander Strahlen durch eine 1 Millimeter dicke Wasserschicht, die zwischen sehr dünnen, ebenen und parallelen Glasscheiben eingeschlossen war, gehen liefs, so ergab es sich, dafs die Wärmestrahlen von dem violetten Licht unvermindert hindurchgingen, und dann die Strahlen von den übrigen Farben um so gröfsere Verminderung erlitten, je gröfser ihre Quantität im Farbenbild war, so dafs zuletzt die Strahlen, die in die 6te Zone aufserhalb des Roths fielen und mit dem violetten Farbenbild isotherm waren, von der Wasserschicht ganz abgehalten wurden.

Folgende Tabelle ist eine Zusammenstellung der Resultate.

Stellen in und außer dem Farbenbilde.	Angaben des Thermoscops vor dem Durchgang durch das Wasser.	Desgl. nach dem Durchgang durch das Wasser.	Unterschied.	Verlust in 100 Theilen von der ursprünglichen Temperatur.
Violett	2	2	0	0,00
Indigo	5	4,5	0,5	0,10
Blau	9	8	1	0,11
Grün	12	10	2	0,17
Gelb	25	20	5	0,20
Rothgelb	29	21	8	0,27
Roth	32	20	12	0,37
Zone, isotherm mit Rothgelb	29	14	15	0,52
Gelb	25	9	16	0,64
Grün	12	3	9	0,75
Blau	9	1	8	0,88
Indigo	5	0,5	4,5	0,90
Violett	2	0	2	1,00

Diese Zahlen, die eigentlich aus der Gröfse der Abweichung der Magnetnadel im Thermoscop deducirt sind, die mit der zunehmenden Temperatur nicht direct proportional ist, geben ziemlich richtige relative Zahlen zwischen Violett und Grün und den damit isothermen Zonen; allein von Grün und bis zu seiner isothermen Zone sind die Angaben des Thermoscops niedriger, als der Unterschied in der Quantität der Wärmestrahlen so, dafs z. B. nach einer ungefähren Berechnung die Zahlen in dem für Roth, oder im Maximum, zu 58, 25, 33, 0,57, nach der Ordnung in der Tabelle, hätten ausfallen müssen. Aber diese Abweichung bedeutet hier nichts, da das relative Maafs schwerlich genau erhalten werden kann, und die Hauptsache ist, die Ungleichheit von Strahlen von ungleichen Stellen, die hier offenbar ist, zu beweisen.

Melloni *) hat ferner seine Untersuchungen über den Durchgang der Wärmestrahlen durch ungleiche Media fortgesetzt, wobei es sich ergab, dafs die Oberfläche der Körper auf Strahlen von Licht und auf Strahlen von Wärme einen ganz gleichen Einflufs ausübt, dafs aber die Materie, so wie die Gröfse des Stücks derselben, durch welches die Strahlen gehen müssen, einen durchaus ungleichen Einflufs haben.

Durchgang der Wärmestrahlen durch ungleiche Media.

Hinsichtlich ungleich dicker Massen derselben Materie stellte Melloni folgende Versuche an: Aus demselben Spiegelglas wurden 4 Stücke ausgeschnitten, und dann so geschliffen, dafs die eine 2 Millimeter, eine 4, eine 6 und eine 8 Millimeter dick wurde; die Seiten wurden so parallel wie möglich gemacht, und die Oberfläche erhielt den höchsten Grad von Politur. Als auf diese Scheiben eine constant gleiche Quantität von Wärmestrahlen fiel, die wir mit 1000 bezeichnen, so kamen durch diese Scheiben, in der Ordnung ihrer Dünnheit, 619, 576, 558 und 549 Wärmestrahlen. Stellt man sich nun die dickste Scheibe in vier eben so dünne als die erste zertheilt vor, so findet man, wie viel Wärmestrahlen durch Hinzukommen einer jeden neuen Lage verloren gingen. Der Verlust beim Durchgang der Strahlen durch die erste ist 0,381 von ihrer Totalsumme; der Verlust in der zweiten ist 43 auf 619, d. h. 0,07, und auf gleiche Weise findet man, dafs er in der dritten 0,031, und in der vierten 0,016 ist. Hieraus ist folglich zu ersehen, dafs ein je längeres Stück vom Glase die Wärmestrahlen durchlaufen haben, um so weniger verliert das, was zurückbleibt, durch den Durchgang durch ein neues Stück. Stellt man den

*) Le Temps, 12. Febr. 1833.

Versuch mit vier gleich dicken Glasscheiben an, indem man sie, eine nach der anderen, über einander legt, so wird der Verlust gröſser, als in dem vorher angeführten Versuche, weil sich dabei drei Zwischenschichten von Luft und Flächen mit Reflections-Vermögen bilden, die einen Theil der Strahlen zerstreuen. Das Verhältniſs, welches bei Glasscheiben von den ebengenannten dünneren Dimensionen statt fand, bleibt relativ dasselbe, wenn die Masse des Glases dicker ist, mit dem Unterschied, daſs die Verluste viel gröſser sind. In drei Stücken Glas von 2, 4 und 6 Zoll Dicke waren die Verluste auf 1000 Strahlen 484, 383 und 303, oder 0,516, 0,215 und 0,203 vom Ganzen. Ein ähnliches abnehmendes Verhältniſs wurde beim Durchgang der Wärmestrahlen durch ungleiche Schichten von Kolsaöl erhalten. — Diese Abnahme in der Progression des Verlust's haben die Wärmestrahlen nicht gemein mit den Lichtstrahlen, bei welchen der Verlust, den sie durch die vier aufeinander gelegten Glasscheiben erleiden, in einem constanten Verhältniſs zu der darauf fallenden Anzahl von Strahlen steht.

Was dagegen das Vermögen der Materie betrifft, Strahlen von Licht und Strahlen von Wärme durchzulassen, so ist es bei den verschiedenen Materien sehr ungleich; so daſs das Vermögen eines Körpers, Wärmestrahlen hindurch zu lassen, in keinem Verhältniſs zur Vollkommenheit seiner Durchsichtigkeit steht, und daſs viele Körper, die fast keine Durchsichtigkeit haben, für Wärmestrahlen viel durchdringlicher sind, als andere in dünnen Schichten, und von vollkommner Durchsichtigkeit. Um diese Durchdringbarkeit für die Wärmestrahlen mit einem technischen Ausdruck bezeichnen zu können, schlägt Melloni für solche Körper das Wort *dia-*

ther-

therman vor, so wie man einen vollkommen durchsichtigen Körper *diaphan* nennt. Bei Aufsuchung einer anderen, den diathermanen Körpern gemeinschaftlichen Eigenschaft, glaubte Melloni zu finden, dafs bei nicht krystallisirenden Körpern das Vermögen, strahlende Wärme hindurchzulassen, in nahem Zusammenhang mit ihrem Refractionsvermögen stehe. In Betreff der Körper mit regelmäfsiger krystallinischer Textur, so findet man da zwischen diaphanen und diathermanen Körpern grofse Contraste, weil es unter ihnen vollkommen durchsichtige, die kaum einen Wärmestrahl hindurchlassen, und wieder andere gibt, die sie fast alle durchlassen. — Diese Eigenschaften sind constant, welche Quelle auch die Wärmestrahlen haben mögen, und sie sind noch bemerkenswerther bei niedrigen Temperaturen, wo man durch einen soliden Körper von mehreren Zoll Dicke die Wärmestrahlen von der blofsen Hand augenblicklich entdecken kann.

In folgender Tabelle sind verschiedene Körper aufgestellt in der Ordnung ihrer diathermanen Eigenschaft, ausgedrückt mit der Anzahl von Wärmestrahlen, die von hundert auffallenden hindurchgelassen werden.

Steinsalz, klar	92
Flintglas, klar	67
Schwefelkohlenstoff, farblos	63
Chlorschwefel, stark rothbraun	63
Doppelspath, klar	62
Bergkrystall, klar	62
Rauchtopas, klar, braun	57
Brasil. Topas, klar	54
Kohlens. Bleioxyd, klar	52
Crownglas, klar	49

Weifser Achat, durchscheinend	35
Schwerspath, halb klar, adrig	33
Terpenthinöl, klar, farblos	31
Nufsöl, gelb	31
Baumöl, grünlichgelb	30
Kolsaöl, gelb	30
Aquamarin, klar, bläulich	29
Borax, halbklar	28
Brasil. Turmalin, klar, grün	27
Copaiva-Balsam, dunkelbraun	26
Adular, halbklar, adrig	24
Aether	21
Gyps, klar	20
Schwefelsäure	17
Salpetersäure	15
Alkohol	15
Citronensäure, klar	15
Alaunkrystall, klar	12
Reines Wasser	11

Von allen diesen Körpern wurde eine 2 Millimeter dicke Schicht angewendet, und die Quelle der Wärmestrahlen war eine Argand'sche Lampe, die bei allen in einer Entfernung von ungefähr 2 Fufs stand.

Bei Vergleichung der Scheibe von Alaun und der von Rauchtopas, rücksichtlich ihres Vermögens strahlende Wärme hindurch zu lassen, sieht man sogleich, dafs es zu ihrer Eigenschaft, diaphan zu sein, in keinem Verhältnifs steht. Melloni liefs eine 48 Millimeter dicke Scheibe von Rauchtopas schneiden, die so wenig durchsichtig war, dafs bei vollem Tageslicht Buchstaben von grobem Druck, auf die sie gelegt wurde, kaum unterschieden werden konnten, und ferner eine $1\frac{1}{2}$ Millimeter dicke Scheibe von einem vollkommen diaphanen Alaun-

krystall. Die erstere liefs 54, und die letztere nur 17 Wärmestrahlen von 100 hindurch.

Bei der Frage, ob ein ganz undurchsichtiger Körper diatherman sein könne, bemerkt Melloni, dafs ein solches Beispiel noch nicht vorgekommen sei, dafs er aber bei roher Holzsäure und bei Peru-Balsam, die beide fast völlig undurchsichtig waren, eine merkbare Transmission von Wärmestrahlen gefunden habe. Diese Körper haben jedoch in sehr dünnen Schichten eine gewisse Durchsichtigkeit, so dafs ohne Zweifel ein gewisser Grad dieser Eigenschaft erforderlich ist, wenn ein Körper diatherman sein soll. Die Eigenschaft weniger durchsichtiger Körper, Wärmestrahlen leichter durchzulassen, ist schon vor Melloni beobachtet worden. Gottlieb Gahn pflegte zuweilen wissenschaftliche Freunde, die ihn in seinem Laboratorium besuchten, damit zu belustigen, dafs er sie, vermittelst eines gröfseren gewöhnlichen Brennglases, den Focus der Strahlen von einem Haufen brennender Kohlen auf die innere Seite der Hand richten liefs, wobei der glänzende Focus für das Gefühl nicht bemerkbar wurde. Als er aber darauf das klare Brennglas mit einem anderen, durch Braunstein fast bis zur Undurchsichtigkeit violett gefärbten vertauschte, brannte der Focus, wiewohl er kaum sichtbar war, so stark auf der Hand, dafs sie weggezogen werden mufste. Ich erinnere mich nicht, wie Gahn auf dieses Experiment geleitet wurde.

Aus der obigen Tabelle findet man übrigens, dafs Glas und Flüssigkeiten (Aether und Copaiva-Balsam ausgenommen) im Verhältnifs ihres Refractionsvermögens diatherman sind. Bei Krystallen dagegen findet sich kein solches Verhältnifs. Doppelspath und Weifsbleierz (kohlensaures Bleioxyd) bre-

chen das Licht sehr ungleich, sind aber ungefähr gleich diatherman. Uebrigens ist es gleichgültig, in welchem Verhältnifs die Ebene, nach welcher man aus einem Krystall eine Scheibe ausschneidet, zu dessen Krystallaxe steht. Auch verlieren in krystallisirten Körpern die Wärmestrahlen nicht gleich viel mit der Zunahme der Dicke des durchlaufenen Stükkes. Wir haben gesehen, dafs in den oben erwähnten Beispielen vom Rauchtopas die Scheibe um das 24fache vervielfacht werden konnte, ohne dafs dadurch ihre diathermane Eigenschaft mehr als von 57 auf 54 herabgebracht wurde. Eine 92 Millimeter dicke Masse von Doppelspath liefs von 100 noch 53 hindurch, und hatte folglich, bei Vergleichung mit dem in der Tabelle Aufgeführten, $\frac{1}{4}$ durch eine 46mal gröfsere Dicke verloren. Bei Steinsalz war kein Unterschied zwischen Scheiben von 2 und von 30 bis 40 Millimeter Dicke zu bemerken *).

Melloni erstreckte ferner seine Versuche auf den Einflufs, den, bei gleicher Materie, verschiedene Farben auf ihre diathermane Eigenschaft ausüben konnten, was er durch Anwendung von verschieden gefärbtem Glas untersuchte. Tief Violett und gelbliches Roth liefsen, unter übrigens gleichen Umständen, 53 von 100 Wärmestrahlen durch, Purpurroth 51, Hochroth 47, Hellviolett 45, röthliches Orange 44, Hellblau 42, Dunkelgelb 40, Hochgelb 34, Goldgelb 33, Dunkelblau 33, Apfelgrün 26, Mineral-

---

*) Hinsichtlich des Unterschiedes zwischen Kochsalz und Alaun, deren Krystalle zu dem regulären System gehören, verdiente wohl, bei ferneren Versuchen über diese Materie, die Aufmerksamkeit auch auf die Anzahl von einfachen Elementen, welche in die Zusammensetzung des krystallisirten Körpers eingehen, gerichtet zu werden.

grün 23, sehr Dunkelblau 19. Man sieht, dafs dies in keinem Verhältnifs zu dem oben Angeführten steht, in Betreff der ungleichen Eigenschaft der ungleich gefärbten Stellen im Farbenspiegel, eine Wasserschicht zu passiren, je nach den ungleich gefärbten Stellen, worauf sie sich befanden.

Der zuerst durch Seebeck's Versuche dargelegte Umstand, dafs das Maximum von Wärmestrahlen in dem prismatischen Farbenbild, je nach verschiedenen Materien, woraus das Prisma verfertigt ist, ungleich fällt, so dafs es z. B. bei Anwendung eines mit Wasser gefüllten Prisma's in die Gränze zwischen Rothgelb und Gelb fällt, erklärt Melloni, in Anleitung von vorher angeführten Versuchen, folgendermafsen: Die Wärmestrahlen der Sonne, die sich auf der vorderen Seite des Prisma's präsentiren, enthalten Strahlen von jeder Brechbarkeit; allein der Wärmestrahl, welcher denselben Refractions-Index wie der rothe Lichtstrahl hat, erleidet einen verhältnifsmäfsig gröfseren Verlust, als der Wärmestrahl, welcher die Brechbarkeit des rothgelben Lichtes besitzt, und dieser verliert mehr als der gelbe, u. s. w. Dieses mit der Abnahme der Brechbarkeit der Strahlen steigende Verhältnifs im Verlust strebt das Maximum von dem rothen Ende nach dem violetten zu versetzen, in dem Grade, als die Materie, woraus das Prisma gemacht ist, weniger diatherman ist, und auf diese Weise wird es vom Wasser zurück in den Anfang vom Gelb geworfen. Nimmt man dagegen Prismen von diathermaneren Stoffen, so mufs sich das Maximum immer mehr von dem violetten Ende entfernen, und Melloni fand, dafs mit einem Prisma von Steinsalz das Maximum der Wärmestrahlen so weit aufserhalb des rothen Endes fiel, dafs die Entfernung davon bis zu dem Ende des

Rothen eben so grofs war, wie die Entfernung zwischen dem Rothen und dem Blauen im Farbenbilde.

Diese nun angeführten Thatsachen in Betreff der verschiedenen Eigenschaften zwischen Wärme- und Lichtstrahlen machen allerdings die Theorie für diejenigen Strahlen, welche beide enthalten, verwikkelter. Und wie weit stehen wir nicht vergleichungsweise noch zurück mit der Kenntnifs von dem Theile der Strahlen, welche die Verwandtschafts-Verhältnisse ändern, und die ebenfalls nach für sie ganz eigenthümlichen Verhältnissen gebrochen zu werden scheinen. Es wäre in der That interessant zu erforschen, ob nicht das Maximum derselben durch Prismen von ungleichen Materien, eben so wie das Maximum für die wärmenden Strahlen verändert werde.

Radiation der Wärme von und zu Körpern.

Fox *) hat einige Versuche beschrieben über die ungleiche Schnelligkeit, womit Wärme, in der Luft oder im Vacuum, in einer gewissen Entfernung von einem Körper wegstrahlt, der von einer oder mehreren Hüllen umgeben ist, zwischen denen die Radiation ausgewechselt werden mufs. Aufser diesen Versuchen führt er einen an, der hier besonders genannt zu werden verdient. Er nahm zwei gleich grofse und gleich geformte zinnerne Kessel, von welchen die äufsere Seite des einen stark polirt, die des anderen dagegen mit Lampenrufs überzogen war. In beide gofs er gleich viel Wasser, und bedeckte dieses mit einer dünnen Lage von Oel, um jede Verdunstung bei Temperaturen in der Nähe des Kochpunktes zu verhindern. Beide wurden derselben Quelle von strahlender Wärme vor einem gleichförmigen und klaren Feuer ausgesetzt, mit der Sorg-

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. XI. 345.

falt, dafs sie beide gleich von den Strahlen des Feuers influirt wurden. Dabei ergab es sich, dafs in dem geschwärzten Kessel das Wasser 6½ Mal rascher verdunstete, als in dem blanken, welcher die Strahlen reflectirte. Als nachher der blanke in ein gröfseres Gefäfs gestellt wurde, dessen Aufsenseite mit Lampenrufs geschwärzt war; und zwischen dessen innerer Seite und der Aufsenseite des inneren Gefäfses sich ein Zwischenraum von ¼ Zoll befand, so wurde das Wasser in dem innern Gefäfse fast doppelt so schnell erhitzt, als wenn das Gefäfs ohne Umgebung war.

Ausdehnung liquider Körper durch die Wärme.

Eine weitläufige Reihe von Versuchen über die Ausdehnung verschiedener flüssiger Körper durch die Wärme ist von Muncke angestellt worden. Diese Körper sind: reines Wasser, Seewasser, Alkohol, Aether, Petroleum, liquides kaustisches Ammoniak von 0,9465, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Mandelöl. Muncke hat aus seinen Versuchen Formeln abgeleitet, welche das Gesetz ausdrücken sollen, nach welchem bei veränderter Temperatur die Ausdehnung oder Zusammenziehung statt findet; hat ferner die Maxima von möglicher Ausdehnung und von höchster Dichtigkeit zu bestimmen gesucht, und hat in tabellarischer Form die zwischen den Beobachtungen interpolirten Resultate für eine gröfsere Anzahl Grade, theils über, theils unter 0°, aufgestellt. Ich kann hier diese weitläufige Arbeit nur erwähnen, sie findet sich ganz im I. T. der an die Petersburger Akademie von auswärtigen Gelehrten eingereichten Abhandlungen *).

Verhalten von

Im vorigen Jahresbericht, p. 23., führte ich meh-

*) Im Auszug und mit unabgekürzten Tabellen aufserdem im Pharm. Centralblatt, 3ten Jahrgang. No. 24 bis 30.

Wasser zur Oberfläche eines glühenden Körpers.

rere Untersuchungen an, die zuletzt angestellt wurden zur Erforschung des abweichenden Verhaltens bei der Verdunstung von Wasser, wenn es mit Metallflächen von sehr hoher Temperatur in Berührung kommt, im Vergleich mit seiner Verdunstung, wenn die Temperatur dieser Metallflächen nur um wenige Grade den Kochpunkt des Wassers übersteigt; so wie auch die auf Dampfmaschinen anwendbaren Schlüsse, die man hieraus ableiten zu können glaubte. Perkins, von dem ich in den vorhergehenden Jahresberichten viele auf diesen Gegenstand Bezug habende Versuche anführte, hat seine Untersuchungen fortgesetzt *), und hat gezeigt, dafs auf der Oberfläche von geschmolzenem Eisen das Wasser nur ganz unbedeutend von der Hitze afficirt wird **), obgleich eine heftige Explosion entsteht, wenn geschmolzenes Eisen in Wasser gegossen wird. Er liefs ferner Wasser in einem Gefäfs von Gufseisen verdunsten, welches zuerst in Weifsglühhitze, und alsdann in abnehmend niedrigeren Temperaturen gehalten wurde, und fand, dafs in einer gegebenen Zeit die Verdunstung in dem Grade gröfser wurde, als sich die Temperatur erniedrigte, bis sie zuletzt bei der Temperatur, bei welcher sich das Wasser über die heifse Metallfläche ausbreitet, äufserst rasch wurde. Perkins ist noch immer der Meinung, dafs diefs in einer, über dieser Temperatur entstehenden, zunehmend gröfser werdenden Repulsion zwischen der Oberfläche des heifsen Metalles und des Wassers begründet sei, indem dadurch die Mittheilung der

---

*) L. and E. Phil. Mag. I. 378.

**) Sehr deutlich und in grofsem Maafsstabe hat man auch auf den Glashütten Gelegenheit, diese auffallende Erscheinung zu beobachten, wenn die Arbeiter auf das geschmolzene Glas in den Häfen Wasser schütten. W.

Wärme vom Metall zum Wasser immer mehr erschwert werde.

Die Meinungen über die Ursache dieser Erscheinung sind getheilt. Von mehreren Naturforschern wird diese Repulsion bestritten. Zur Lösung dieser Frage hat Buff *) sehr interessante Forschungen angestellt. Zuerst untersuchte er das Verhalten des Wassers zur Oberfläche des Gefäſses bei 100°. Es ist bekannt, daſs das Wasser in Metall bei einer niedrigeren Temperatur kocht, als in Glas oder Porzellan, und daſs man es mit Metallspähnen oder mit Kohlenpulver in Glas bei derselben Temperatur zum Kochen bringt, wie in Metallgefäſsen. Nach Buff's Erklärung rührt dieſs daher, daſs auf der glatten Oberfläche vom Glas das Wasser von allen Punkten gleich attrahirt wird, und daſs folglich kein Punkt vorhanden ist, von dem sich der Dampf vorzugsweise leichter bildet, wie es auf unebenen Flächen der Fall ist, wo es offenbar zufolge der Ungleichartigkeit der Form, z. B. der Zuspitzungen, Punkte von geringerem Attractionsvermögen geben kann. Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu beweisen, überzog er ein Porzellangefäſs mit einem Gemenge von Terpenthinöl und Kohlenpulver, und lieſs das flüchtige Oel im Sandbade abdunsten, so daſs auf diese Weise die innere Fläche der Schaale mit Kohlenpulver überkleidet wurde. Als darin Wasser bis zum Sieden erhitzt wurde, ging dieses gleichförmig und ganz so wie in einem Metallgefäſs vor sich, aus dem Grunde, weil der Wasserdampf sich leichter von den Kohlentheilchen, als von der glatten Oberfläche des Porzellans losmachte. — Wenn nicht dieser Ansicht entgegen, ihr

---

*) Annalen der Pharmacie. II. 220.

wenigstens an die Seite, kann eine andere gestellt werden. Bei und nahe unter seinem Kochpunkt ist das Wasser als ein Liquidum zu betrachten, welches mit Gas gesättigt ist, und dieses ist hier sein eignes Gas. — Wir können denselben Versuch mit Wasser, welches mit einem anderen Gase, z. B. Kohlensäuregas, gesättigt oder fast gesättigt ist, bei niedrigeren Temperaturen nachmachen. Wird Wasser, welches mehr als sein halbes Volumen Kohlensäuregas enthält, in ein Glas gegossen, so verliert es an der Oberfläche Kohlensäuregas durch Austauschung mit Luft; aber ohne Aufbrausen. Bringen wir nun Sand, Kohlenpulver, Sägespähne, nachdem sie zuvor durch Wasser von Luft wohl befreit worden und noch mit Wasser gemengt sind, auch die Temperatur des Kohlensäurewassers haben, in dieses hinein, so entweicht das Kohlensäuregas sogleich mit heftigem Aufkochen, wie aus dem Gebrauch, gegohrne Getränke durch Zuckerpulver aufbrausen zu machen, Jedermann bekannt ist, und jenes von den zu Boden gefallenen Sandkörnern ausgehende Kochen fährt noch mehrere Stunden lang abnehmend fort. Der Unterschied zwischen dieser Erscheinung und dem Kochen von Wasser bei +100° besteht darin, dafs hier keine andere Ursache zum Entweichen des Gases vorhanden ist, als die Gegenwart des fremden unebenen Körpers. Das Gas hat keine Tension zum Entweichen, besonders wenn man über der Oberfläche der Flüssigkeit Kohlensäuregas stehen läfst, und dennoch wird es mit einer positiven Kraft vom Wasser ausgetrieben, welches ohne diesen Contact Verwandtschaft genug besitzt, es zurückzuhalten, und welches, getrennt von den Sandkörnern, dasselbe wieder absorbirt. Hierin liegt also deutlich etwas Anderes, als in Buff's Erklärung

angedeutet wird; es liegt etwas darin von derselben Natur, wie das Vermögen des Braunsteins, Silberpulvers etc., das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser *und* Sauerstoffgas zu scheiden, was von polirten und blanken Stücken schwach oder wenig bewirkt wird. — Nach dieser Ansicht kann das Kochen einer Flüssigkeit darin bestehen, dafs sie bei ihrem Kochpunkt mit ihrem eignen Gase gesättigt wird, welches starre Körper daraus zu entweichen bestimmen, wobei ihre eckige Form ihre Wirkung erhöht, gleich wie sie in umgekehrter Ordnung ihr Vermögen erhöht, bei einer bestimmten Temperatur die Vereinigung von z. B. Wasserstoffgas und Sauerstoffgas auf ihrer Oberfläche zu veranlassen. Nur hierdurch kann man den Umstand erklären, dafs ein Stückchen Papier, welches sich in einer ihrem Kochpunkt sehr nahe gehaltenen Flüssigkeit befindet, auf und nieder geführt wird, während die Flüssigkeit von einer Spitze des Papiers aus kocht. Mit diesen Bemerkungen will ich keinesweges Buff's einfache und sehr natürliche Erklärung widerlegen, sondern will nur darauf aufmerksam machen, dafs die Erscheinung vielleicht weniger einfach ist, als er glaubt.

Doch wir kehren zu Buff's Versuchen zurück. Er überzog die mit Kohle übermalte Schaale mit Kienrufs, welcher die Eigenschaft hat, Wasser von sich abzustofsen; hinein gegossenes Wasser stand nun mit convexer Oberfläche darin und konnte nicht mehr zum Kochen gebracht werden, da die Attraction zwischen ihm und der Schaale aufhörte. Auf diese Weise machte er also bei 100° ganz dasselbe, was mit Wasser in einem glühenden Metallgefäfs geschieht. Derselbe Versuch wurde dahin abgeändert, dafs er einen Theelöffel nahm, Wasser hinein gofs und es über einer Lichtflamme erhitzte.

So lange noch Wasser übrig war, konnte er den Löffel mit der Hand halten, nachdem er aber die innere Fläche mit Lampenrufs berufst hatte und hineingegossenes Wasser darin mit convexer Oberfläche stand, brannte der Löffel die Hand und das Wasser verdunstete nicht. „Die Ursache dieser Erscheinung," sagt er, „ist einfach; mit Aufhörung der Adhäsion zwischen der innern Seite des Gefäfses und der Flüssigkeit hat auch ihre Berührung aufgehört, daher verbreitet sich die Wärme leichter in das Silber, als sie sich dem Wasser mittheilt. Die Aehnlichkeit dieser Erscheinung mit dem Leidenfrostschen Versuch ist offenbar." Buff gofs kochendes Wasser in eine glühende Silberschaale; das Wasser erhielt sich darin wenigstens um 1 Grad unter +100°, wiewohl es in heftiger Bewegung war und von dem glühenden Boden bisweilen ganz weggeschleudert wurde. — Diese niedrigere Temperatur kann, nach Buff's Meinung, im Wasser nicht aus dem Grunde entstehen, weil es nicht von strahlender Wärme afficirt wird; denn nachdem er das Wasser mit Indigo dunkelblau gemacht hatte, fand das Phänomen doch unverändert statt. Buff bemerkt im Uebrigen, dafs der Versuch, Wasser in einem glühenden Gefäfs zu halten, um so besser glücke, je wärmeleitender das Gefäfs sei, besser in Silber als in Platin; in Thontiegeln glücke er gar nicht. — Die von Perkins gegebene Erklärung betreffend, dafs die Erscheinung von einer Repulsion zwischen Körpern von einer gewissen höheren Temperatur abhänge, wofür er einen so sprechenden Beweis aus den im Jahresb. 1829., p. 60., erwähnten Untersuchungen entnahm, dafs nämlich das Wasser bei einer höheren Temperatur nicht durch eine $\frac{1}{8}$ Zoll weite Oeffnung ausströmen könne, so bestrei-

tet Buff diese Ursache, und zeigt durch einen sehr sinnreich ausgedachten Versuch, dafs das genannte Factum nicht in allen Fällen statt finde. Er nahm einen Flintenlauf mit noch einsitzender Schwanzschraube, befestigte in seine Mündung mittelst eines Korks eine gebogene Glasröhre und stellte den Lauf geneigt, das Schwanzschraubenende am höchsten, und die Mündung der gebogenen Glasröhre aufwärts. Durch letztere wurde Wasser in den Flintenlauf gegossen, so dafs es sowohl in demselben als in der Glasröhre eine kleine Strecke hoch stand. Das Zündloch war offen. Nun wurde die Schwanzschraube und ein Stück des Laufes zum Glühen erhitzt und das Wasser zum Kochen gebracht. War Perkins Angabe buchstäblich richtig, so durfte kein Wasserdampf durch das Zündloch gehen, sondern das Wasser mufste durch die Glasröhre ausgetrieben werden. Allein diefs war nicht der Fall, und der Dampf ging ganz ordentlich durch das Zündloch, so lange nicht das Kochen zu heftig wurde. Als nun der Flintenlauf so gewendet wurde, dafs das kochend heifse Wasser in das glühende Ende fiel, so wurden die Wasserdämpfe mit grofser Heftigkeit durch die Glasröhre ausgetrieben, durch das Zündloch aber sehr wenig und mit geringer Tension, so dafs für diesen Fall Perkins Beobachtung sich bestätigte. Buff hält dies alles für einen Beweis, dafs keine Repulsion statt finde, sondern dafs Alles nur von aufhörender Attraction abhängig sei, wodurch die unmittelbare Mittheilung der Wärme vom Metall zum Wasser erschwert wird. Schon Muncke erklärte die Erscheinung mit einem geschmolzenen Talg- oder Glastropfen, der von einer erhitzten Stelle eines Metalldraths zu den kälteren Theilen aufwärts steigt, aus einer Aufhörung der Attraction auf dem war-

men Theile, weshalb der geschmolzene Tropfen der noch vorhandenen Attraction des angränzenden Theiles gehorche, und also eine Repulsion nicht angenommen zu werden braucht. Inzwischen bei näherer Betrachtung des Phänomens ist auch dieser Theil nicht so einfach, wie es anfangs scheint. Eine Zoll hohe Wasserschicht, welche in einem Silbertiegel liegt, ohne zu kochen und ohne völlig 100° heiſs zu werden, mag ihre Attraction zur Oberfläche des heiſsen Metalls verloren haben; wäre es aber ein bloſser Mangel an Attraction, ohne Mitwirkung einer positiven Kraft, welche beide von einander entfernt hielte, so würde die geringste andere Kraft, welche in derselben Richtung wie die Attraction wirkt, die Berührung wiederherstellen, die Schwere der Wasserschicht würde dann nicht überwunden werden, sondern würde das Metall und die Flüssigkeit mit einander in Berührung bringen. Der von Buff angeführte Versuch, wo beim Umwenden des Flintenlaufs das Wasser an das glühende Zündloch herabfiel und die Heftigkeit der durch die obere Oeffnung ausströmenden Wasserdämpfe einen Druck im Rohre anzeigte, ist, nach meiner Ansicht, ein sprechender Beweis dafür, daſs hier noch etwas positiveres, als die bloſs passiv aufhörende Attraction mitwirkend sei. Buff erklärt ganz plausibel, warum in dem Zündloch die Tension des Dampfes so viel geringer war, als in der oberen Oeffnung; was aber erklärt werden sollte, war, wie es gekommen ist, daſs das flüssige Wasser nicht in tropfbar-flüssiger Form durch das Zündloch ausfloſs, wozu ohne allen Druck schon seine bloſse Schwere hinreichte, wenn nicht eine andere Kraft entgegengewirkt hätte. Hierbei möge bemerkt werden, daſs es der Neigung zur Adhäsion nicht bedarf, damit das flüssige Was-

ser durch das offene Zündloch in flüssiger Form ausfliefse, denn Quecksilber fliefst mit grofser Leichtigkeit durch feine Oeffnungen in Körpern aus, auf denen es mit eben so convexer Oberfläche steht, wie Wasser auf glühendem Metall. Nimmt man dann an, dafs eine solche Kraft eine mit höheren Temperaturen steigende Repulsion zwischen Körpern sei, die keine Vereinigungs-Neigung haben, so harmonirt diese Annahme vollkommen mit dem, was, wie uns die Erfahrung gelehrt hat, der Fall ist zwischen den gegenseitigen Theilen eines jeden Körpers, so dafs also zuletzt diefs dennoch die einfachste Erklärung bleiben möchte. Dafs Wasser, in ein glühendes Gefäfs gebracht, nicht völlig +100° annehmen sollte, selbst wenn es kochend eingegossen wird, möchte theoretisch unrichtig sein, wenn auch factisch richtig für ein offenes glühendes Gefäfs, worin Luftströme die Temperatur senken können; wenn aber, in einem glühenden Gefäfse eingeschlossenes Wasser 100° erlangt, und dann nur von der Oberfläche Gas abgibt, zufolge des mangelnden Einflusses von damit in Berührung befindlichen festen Körpern, nach den zuvor angeführten Ansichten über ihre Einwirkung, so scheint mir das Phänomen unter eine begreiflichere Form gebracht zu sein.

Siedepunkt eines Gemenges von zwei, nicht chemisch mit einander verbindbaren Flüssigkeiten.

Von Gay-Lussac *) ist eine Darstellung gegeben worden über die Veränderung im Kochpunkt, die entstehen kann, wenn zwei ungleich flüchtige Flüssigkeiten, welche sich nicht chemisch vereinigen, in einem Destillationsgefäfse mit einander erhitzt werden. Es ist bekannt, dafs die weniger flüchtige in dem Gase der flüchtigeren abdunstet, und dafs man zufolge dieses Umstandes, mit Wasser weit weniger

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. 396.

flüchtige Liquida, wie z. B. Quecksilber, flüchtige Oele u. s. w., überdestilliren kann. Bei einem Gemenge von zwei Flüssigkeiten, die keinen chemischen Einfluſs auf einander haben, entsteht das Kochen an ihrer Berührungsfläche; der Kochpunkt kann variiren, er muſs aber zwischen zwei Punkte fallen, welche sind der Kochpunkt der flüchtigeren Flüssigkeit und die Temperatur, bei welcher die Summe der Tension der beiden Flüssigkeiten, jede für sich genommen, das Gleichgewicht mit dem Druck der Luft hält, und diese Temperatur fällt folglich um so mehr unter die erstere, je näher an einander die Kochpunkte der Flüssigkeiten liegen. Zur Kenntniſs dieses Punktes gelangt man, wenn man sich auf den Grund vorausgehender Beobachtungen ein Diagramm von einer krummen Linie macht, welches die Temperaturen zu Abscissen, und die Summe der Flüssigkeits-Tensionen, die einer jeden Temperatur entsprechen, zu Ordinaten hat.

Tension der Quecksilberdämpfe.

Avogrado *) hat die Tension des Quecksilbers zwischen +100° und seinem Siedepunkt +360° zu bestimmen gesucht, und zwar auf folgende Weise: der kürzere Schenkel eines Hebers wurde mit einer Kugel geschlossen, diese Kugel enthielt ungefähr ihr halbes Volumen Luft, oder etwas darüber, abgeschlossen durch Quecksilber und zu demselben Dichtigkeitszustand gebracht, wie die umgebende äuſsere Luft. Wenn das Volumen dieser Luft bekannt ist, und die Kugel einer erhöhten Temperatur ausgesetzt wird, so dehnt sich die Luft nach dem bekannten Verhältniſs aus und bekommt noch eine Ausdehnung darüber durch das sich bildende Quecksilbergas. Diese Ausdehnung suchte Avogrado zu bestim-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. 369.

stimmen und in entsprechende Barometerhöhen, die das Gas tragen konnte, zu verwandeln. Da jedoch dieser Theil für viele der Temperaturen einen geringen Bruch der Ausdehnung ausmachte, und da für den Druck der im offnen Schenkel wachsenden Höhe der Quecksilbersäule, sowohl für die Luft als das Quecksilbergas, Correctionen gemacht werden mufsten, da ferner durch den Druck stets ein Theil vom unbeständigen Gase in liquide Form condensirt wird, welcher Theil folglich nicht mehr zur Vergröfserung des Volumens des Gasgemenges beiträgt, so müfste es sonderbar zugehen, wenn nicht die aus Avogrado's Untersuchung abgeleiteten Resultate mit sehr grofsen Fehlern behaftet wären. Er hat eine Tabelle für jeden 10ten Grad zwischen 100° und 360° mitgetheilt. Nach dieser Tabelle ist die Tension des Quecksilbers in Millimeter-Barometerhöhe

bei +100°	—	0,03
150	—	1,43
200	—	19,30
250	—	103,78
300	—	302,33
360	—	655,77.

Ein Luftthermometer von sehr leichter Anwendung, welches sich jedoch hier nicht ohne Figur anschaulich machen läfst, ist von Gay-Lussac *) beschrieben worden. An demselben Orte befindet sich von ihm die Beschreibung einer verbesserten Abänderung seines Instruments zum Messen der Ausdehnung, welche die Luft durch Abdunstung flüchtiger Körper in ihr erleidet, wofür ich ebenfalls auf die Beschreibung verweisen mufs. Luftthermometer.

Die im vorigen Jahresb., p. 32., angeführten *Elektricität.*

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 435.

Fortgesetzte Versuche von Ohm.

Versuche von Ohm über den Zustand in der geschlossenen hydroelektrischen Kette, sind fortgesetzt worden *); er nahm dabei zum Gegenstande die Veränderlichkeit der hydroelektrischen Kette, und Versuche zur Bestimmung dieser Veränderungen; ferner das Steigen und Fallen der elektrischen Kraft (Wogen der Kraft) in dieser Kette, worin Ohm nicht mit den im vorigen Jahresb., p. 33., angeführten Ansichten von Fechner übereinstimmt; den Widerstand gegen den Uebergang des elektrischen Stromes in Metallen, und den Ladungszustand, in den diese kommen; und endlich den Einfluſs der vergröſserten Oberfläche des positiven oder negativen Metalles in Berührung mit der Flüssigkeit. In Betreff der Resultate verweise ich auf die Abhandlung.

Hydroelektrische Versuche von Marianini.

Marianini **) hat wieder einige Versuche beschrieben, die er für widerstreitend mit De la Rive's Ansicht von den hydroelektrischen Erscheinungen hält. Das Hauptmoment in diesen Versuchen ist folgendes: Man nimmt zwei Gefäſse, welche eine mit etwas Schwefelsäure versetzte Lösung von Kochsalz in Wasser enthalten, setzt Zink in die eine, und Kupfer in die andere, und verbindet dann beide mit dem Metalldrath eines Multiplicators. Verbindet man dann die Flüssigkeit in beiden Gefäſsen mittelst eines Metallbogens, welcher an dem einen Ende einen Drath von Platin, und an dem anderen

*) Neues Jahrb. der Ch. u. Phys. IV, 21. 138. 257. V, 129. Der zuletzt citirte Theil ist eine besondere Abhandlung, um zu beweisen, daſs die in Körpern in gebundenem Zustand befindlichen EE, eben sowohl wie die freien, gegenseitig auf einander anziehend und abstoſsend wirken (?).

**) Annales de Ch. et de Ph. LI. 130.

ein Blech oder Blatt von demselben Metall hat, so entsteht eine fast doppelt so grofse Abweichung der Magnetnadel des Multiplicators, wenn das Blatt gegen das Zink, und der Drath gegen das Kupfer eingetaucht, als wenn der Bogen in entgegengesetzter Richtung gewendet wird, so dafs der Drath gegen das Zink, und das Blatt gegen das Kupfer zu stehen kommt. Man kann die Metalle im Glase umwechseln, und das Verhältnifs bleibt stets dasselbe, dafs nämlich die Abweichung am gröfsten wird, wenn sich die gröfsere Platinfläche mit dem elektropositiven Metall in derselben Flüssigkeit befindet. Dieser Versuch, der im Ganzen nur in zwei umgewandten Paaren besteht, ist leicht daraus begreiflich, dafs, je gröfsere Oberfläche das Platin in dem Zink-Platinapparat hat, um so vollständiger es den entgegengesetzten Strom des Kupferplatinapparats überwindet. — Allein in einigen Fällen fand Marianini entgegengesetzte Verhältnisse, die er aus dem Vermögen des Platins erklärt, die schon im Jahresb. 1830., p. 31., erwähnte Art elektrischen Zustandes anzunehmen und eine Zeit lang zu behalten.

Verhältnifs der Elektricität zur chemischen Affinität.

Im Laufe von 1830 gab Fischer in Breslau eine Broschüre heraus, betitelt: *das Verhältnifs der chemischen Verwandtschaft zur galvanischen Elektricität, in Versuchen dargestellt,* worin er zu zeigen sich bemüht, dafs der Zusammenhang zwischen chemischer Verwandtschaft und Elektricität, welcher die Basis für die elektrochemische Theorie ausmacht, ein Irrthum sei, ein Satz, welcher zu jener Zeit, vielleicht mehr als jetzt, durch A. de la Rive's wohl ausgeführte hydroelektrische Untersuchungen unterstützt wurde, in welchen letzteren dieser ausgezeichnete junge Naturforscher zu erweisen suchte, dafs die Elektricität von den chemischen Erscheinungen

erregt werde, nicht aber ihre Ursache sei. Auf rein chemischem Wege suchte Fischer zu beweisen, dafs die Elektricität keinen Theil habe an dem Auftreten derjenigen Erscheinungen, welche von der Wahlverwandtschaft entspringen, so wie auch derjenigen, welche unmöglich ohne Hülfe der Elektricität erklärbar sind, wie z. B. die vielen Erscheinungen von Fällungen der Metalle auf einander. In dem im darauf folgenden Jahre erschienenen Jahresb. erwähnte ich nichts von dieser Arbeit, ungeachtet mir der Verfasser die Freundschaft erzeigt hatte, mir seine Broschüre mitzutheilen; denn ich glaubte, dafs diese Arbeit auf die fortschreitende Entwickelung der Wissenschaft ohne Einflufs sei. Ich führe sie jetzt darum an, weil sie Pfaff einer Prüfung unterworfen hat *), und seine Untersuchungen ihn zu entgegengesetzten Resultaten geführt haben. Für das Nähere verweise ich auf beide Arbeiten.

Elektromagnetische u. magnetoelektrische Phänomene. **Versuche von Faraday.**

Faraday's Abhandlung über die höchst merkwürdige Entdeckung, mit dem gewöhnlichen Magnet elektrische Erscheinungen hervorzubringen, deren allgemeine Resultate ich im vorigen Jahresb., p. 38, anführte, ist nun durch die Philosoph. Transactions für 1832 vollständig mitgetheilt worden **). Zu dem im vorigen Berichte Angeführten werde ich hier noch folgendes Corellarium aus seinen Versuchen anführen: „Wenn ein Metall oder ein anderer leitender Körper in der Nähe eines Magnetpols oder zwischen den beiden Polen eines Magnets in Bewegung gesetzt wird, so entsteht darin ein elektrischer Strom, dessen Richtung rechtwinklig ist gegen die der Be-

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. I. 129.

**) Uebersetzt in Poggendorff's Annalen, XXV. 91., und in den Annales de Ch. et de Ph. LI. 113.

wegung, und der deshalb bei dem bekannten Phänomen von Rotations-Magnetismus bei einer, unter dem Einfluſs eines Magnets rotirenden Metallscheibe, sich der Richtung des Radius der Scheibe nähert.“ Durch diese Ansicht erklärt Faraday die im Rotations-Magnetismus beobachteten Erscheinungen, und dieser ist dadurch nun ganz unter die Klasse von Erscheinungen gebracht, die man magneto-elektrische zu nennen angefangen hat, um zu unterscheiden, wo der Magnet Elektricität erregt, von dem umgekehrten Verhältniſs oder den elektromagnetischen. Ich muſs hier auch einen Ausdruck in meinem letzten Jahresb., p 40., berichtigen, wo nach den damals bekannt gewordenen Nachrichten angeführt ist, daſs Faraday vermittelst des Rotationsmagnetismus so bedeutende fortfahrende elektrische Phänomene habe hervorbringen können, daſs man sie für eine Elektrisirmaschine halten könne. Es ist jedoch hier nur die Continuität der Erscheinung, welche sie Faraday mit einer Elektrisirmaschine zu vergleichen veranlaſste; und er selbst führt an, daſs er damit keine andere Erscheinung eines anhaltenden elektrischen Stromes, als den permanenten Einfluſs auf die Magnetnadel des Multiplicators habe hervorbringen können.

Versuche von Pixii.

Aber später ist es sowohl ihm als andern geglückt, noch andere Erscheinungen hervorzubringen. Der Apparat, welcher am besten geeignet scheint, anhaltendere und bedeutendere Phänomene von elektrischen Strömen durch den Einfluſs des Magnets zu erhalten, ist von Pixii, einem Instrumentenmacher in Paris, erfunden worden *). Er besteht erstlich aus einem Hufeisen-Magnet, welcher ungefähr

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 322. LI. 76.

34 Pfund trägt. Der Stahl, woraus er gemacht ist, ist im Durchschnitt rectangulär, 35 Millimeter breit und 10 Millimeter dick; der daraus verfertigte Hufeisen-Magnet hat 21 Centimeter Höhe und 2 Centimeter Abstand zwischen den Endstücken *). Diesen entspricht ein hufeisenförmig gebogenes cylindrisches Stück Eisen von 15 Millimeter im Durchmesser, dessen ebene Enden genau an die Pole des Magnets passen, und dessen Schenkel ungefähr 8 Centimeter hoch sind. Dieses Hufeisen ist mit einem 50 Meter langen und 18½ Loth schweren, mit Seide übersponnenem Messingdrath umwunden. Werden die Enden dieses Draths amalgamirt und so gebogen, daſs sie mit einer schwachen Federung auf einander halten, und darauf das Hufeisen aus weichem Eisen an den Magnet gehängt, so entsteht, wenn man ersteres plötzlich wieder abreiſst, und die Drathenden sich durch die Bewegung von einander entfernen, ein selbst bei Tage sichtbarer Funken. Allein dieſs ist nicht das Charakteristische von Pixii's Instrument. Den Magnet befestigt er in einen Apparat, durch welchen er, wie durch die Spindel einer Drehbank, in einer liegenden oder aufrechten Stellung in rotirende Bewegung gesetzt werden kann. In dieselbe Stellung, aber ganz unbeweglich, wird auch das unmagnetische Hufeisen gebracht, und dessen Enden dabei den Polen des Magnets so weit genähert, als es ohne Hinderung der Rotation des Magnets möglich ist. Die Enden des um das Hufeisen von weichem Eisen gewundenen Drathes werden zugespitzt und amalgamirt, und das eine der-

*) 14½ Centimeter ist gleich 5 Decimalzoll oder 6 gewöhnlichen Zollen. — Ein Centimeter enthält 10 Millimeter, wovon also 5 nahe ¼ eines gewöhnlichen Zolls ausmachen.

selben in ein kleines Gefäſs voll Quecksilber getaucht, dessen Oberfläche vollkommen blank sein muſs, während das andere, ohne zu berühren, dicht an die Oberfläche des Quecksilbers befestigt wird. Setzt man nun den Magnet in rotirende Bewegung, so entsteht zwischen dem Quecksilber und dem Kuferdrathende ein Strom von elektrischen Funken, und zwar um so stärker, je rascher der Magnet rotirt. Während hierbei der Magnet beständig in derselben Richtung rotirt, und folglich der Nordpol ein Mal von dem rechten Schenkel des umwundenen Eisens zu seinem linken, und ein Mal von seinem linken zu dem rechten geht, und eben so der Südpol, so wird der elektrische Strom, bei einer jedesmaligen Umdrehung des Magnets, in der einen Hälfte der Zeit entgegengesetzt dem in der anderen Hälfte, und dennoch heben sich diese entgegengesetzten Ströme einander nicht auf, sondern jeder Strom gibt seinen Funken mit einer solchen Schnelligkeit, daſs sie für das Auge den Eindruck eines einzigen Stromes machen. — Richtet man aber den Apparat so ein, daſs für eine jede halbe Umdrehung des Magnets die Leitung zu den Enddräthen herumgeworfen werden kann, nach demselben Prinzip wie in Ampère's bekanntem elektromagnetischen Apparat, so wird dadurch ein elektrischer Strom erhalten, welcher in den Dräthen unaufhörlich in derselben Richtung geht, und vermittelst dessen die chemische Wirkung der elektrischen Entladung besser constatirt wird. Hierbei fand es sich jedoch, daſs man zur Auswechselung nicht Quecksilber in Glasgefäſsen nehmen konnte, weil es durch die Schnelligkeit der Bewegung zuletzt herausgeworfen wird; sondern man erreichte den Zweck durch Anwendung von amalgamirten Scheiben von Kupfer oder Silber, auf denen sich

das Quecksilber fest erhielt. Durch diesen Apparat werden nicht allein Funken, sondern auch, wie von der elektrischen Säule, Stöfse in den Armen erhalten, wenn man die Hände in saures Wasser taucht, mit welchem die Leitungsdräthe in Verbindung gesetzt werden; man erhält ferner starke Wirkungen auf das Goldblatt-Elektrometer, und Flüssigkeiten werden damit eben so leicht wie mit der elektrischen Säule zersetzt, indem sich der eine Bestandtheil an dem positiven, der andere an dem negativen Pol ansammelt. Läfst man die Ampère'sche Auswechselung weg, so geht die chemische Zersetzung in Flüssigkeiten dennoch vor sich, aber auf die Art, dafs die eine halbe Umdrehung jedesmal das entgegengesetzte Product von der anderen halben erzeugt, so dafs man bei der Zersetzung von Wasser an jedem Drathende ein Gemenge von Sauerstoff- und Wasserstoffgas erhält. — Ampère hat über Versuche mit einem noch gröfseren Apparat berichtet, dessen Magnet 220 Pfund trug, und dessen 1000 Meter langer, umsponnener Drath 4000 Windungen um das weiche Eisen machte; hierbei waren die oben genannten Wirkungen noch stärker und schöner. Es scheint noch nicht versucht zu sein, nach der Methode von Ten Eyk (Jahresb. 1833., p. 45.), den langen Drath in viele kürzere Spirale, die mit den gleichnamigen Polenden communiciren, zu vertheilen, wodurch unstreitig die chemische Wirkung verstärkt werden mufs. Es möchte keine übertriebene Vermuthung sein, dafs man künftig mit einem oder mehreren rotirenden Magneten werde Kali in seine Bestandtheile zerlegen, und Platin und Iridium schmelzen können; die Ausführung dieses Versuchs im Grofsen wäre so leicht, sowohl durch Magnete von grofser Dimension und Kraft, als durch eine

combinirte Anzahl davon, die vermittelst Wasserkraft zu einer beständigen und ungeheuren Quelle von elektrischer Kraft werden können. — Ich brauche kaum hinzuzufügen, wie dieses Verhalten, daſs die Bewegung eines Magnets die Ursache der Aufhebung von chemischer Verwandtschaft wird, der unumstöſslichste Beweis für den innigen Zusammenhang der chemischen Verwandtschaft mit der Elektricität und für ihre Bedingung ist.

Versuche von Nobili und Antinori.

Nobili und Antinori haben ihre Versuche über die magnetó-elektrischen Phänomene fortgesetzt *). Durch ihre Forschungen sind mehrere interessante Facta dargelegt worden, zu denen allen indessen der Schlüssel in dem oben angeführten Corellarium von Faraday enthalten ist, und deren Details hier anzuführen ich für überflüssig halte.

Sturgeon **) hat ebenfalls verschiedene Untersuchungen über den Lauf von elektrischen Strömen in Scheiben, die unter dem Einfluſs von Magneten rotiren, angestellt. Diese Versuche scheinen ohne vorhergehende Kenntniſs von Faraday's Arbeit angestellt zu sein, die im Voraus deren Erklärung enthält und a priori deren Resultate bestimmen läſst.

Elektromagnet. Versuche von Sturgeon.

Sturgeon hat ferner einige interessante Versuche über elektromagnetische Verhältnisse mitgetheilt, die vorzüglich zur Absicht hatten, bei Exhibition der elektromagnetischen Rotation statt der Magnete weiches Eisen anzuwenden, welches durch spi-

*) Poggend. Annalen XXIV. 621. Annales de Ch. et de Ph. L. 280., und in dem April-, Juli- und Octoberheft der Antologia, wovon besondere Abdrücke ausgegeben sind.

**) Philosoph. Magaz. and Annals of Phil. XI. 195. 324., und L. u. E. Phil. Mag. I. 31.

ralförmige Umwindung mit dem elektrischen Leitungsdrath in einen weit stärkeren Magnet verwandelt wird, als man durch einen vorher magnetisirten Stahlmagnet erhalten kann *). Auch hat er den im vorigen Jahresbericht angeführten Versuch von Barlow, mit einer um eine Kugel gewundenen Spirale die magnetischen Erscheinungen des Erdballs nachzuahmen, abgeändert, und zwar, wie mir scheint, auf eine sehr glückliche Weise. Sturgeon's Kugel war nicht von Holz, sondern von Gufseisen, und war um den mittelsten Theil überzogen mit 4 über einander gelegten, aber getrennten Spiralwindungen, deren gleichnamige Polenden in ihren runden Kupferstücken vereinigt wurden, welche an einer hölzernen, durch die Kugel gehenden Axe befestigt waren, um welche erstere gedreht werden konnte. Diese Kupfer-Rundelle berührten mit ihrem untersten Rande kleine Quecksilberschälchen, zu denen die Dräthe von einem hydroelektrischen Paar geführt werden konnten, und dadurch gestatteten, dafs die Kugel ohne Unterbrechung der Leitung um ihre Axe gedreht werden konnte. Es braucht kaum bemerkt zu werden, dafs die Erscheinungen der Einwirkung dieser Kugel auf die Magnetnadel ganz so waren, wie sie im Ganzen die Erdkugel angenommen hat; ein Umstand aber, der hierbei besondere Aufmerksamkeit verdienen möchte, war der, dafs die Polarität, gleich wie bei der Erde, nicht blofs über eine gewisse Area, deren Centrum in dem Pol ihres Aequators zu sein schien, ausgebreitet war, sondern dafs dabei auch verschiedene Punkte von einer entschiedneren Polarität, als die anderen, aber von

*) Poggend. Annalen, XXIV. 632., und Phil. Mag. and Annals of Phil. XI. 195.

derselben Art, zu bemerken waren, die also Fehlweisungen veranlafsten. Diese Pole mufsten von einer Ungleichförmigkeit in der Beschaffenheit der Eisenmasse herrühren, und sie scheinen zu zeigen, wie durch eine entsprechende Ungleichförmigkeit in der Beschaffenheit der äufseren Rinde der Erde es mehrere stärker polarische Punkte in der Area um den Polpunkt des magnetischen Erd-Aequators geben könne, von denen die Fehlweisungen hergeleitet werden, so dafs also Hansteen's Idee, die Erscheinungen der Fehlweisung der Magnetnadel durch Annahme von mehr als einem polarischen Punkt zu erklären, gegründet sein kann, wiewohl sie, wie Hansteen selbst es erwiesen hat, nicht auf die Annahme von regelmäfsig entsprechenden Axen auszudehnen ist.

Wirkung der Temperatur auf den Magnetismus verschiedener Metalle.

Nach Pouillet *) verliert Eisen, d. h. kohlehaltiges oder Stahl, seine magnetische Polarität bei dunkler Glühhitze, Kobalt behält sie noch in einer Temperatur, welche über völlige Weifsglühhitze geht, Nickel dagegen verliert sie schon bei +350° oder der Schmelzhitze des Zinks, und Mangan ist nur bei einer Temperatur unter —20° bis 21° magnetisch.

Magnetstahl, der nicht an Polarität verliert.

Für Beobachtungen über den Erdmagnetismus ist es von grofser Wichtigkeit, die dazu angewandten Magnete von einer Polarität zu erhalten, die sich nicht allmälig vermindert. Kupffer **) macht in dieser Hinsicht den Vorschlag, dem Magnetstahl künstlich so viel von seiner erlangten Polarität zu nehmen, als dadurch geschehen kann, dafs man ihn zuerst rasch einige Male in kochendes Wasser taucht,

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. V. 122.
**) L. and E. Phil. Mag. I. 129.

und ihn dann bis zu —25° und 30° abkühlt, worauf er die noch übrige Polarität behalte.

Erd-Magnetismus.

Moser *) hat eine Abhandlung über die Bestimmung der absoluten magnetischen Kraft der Erde mitgetheilt, deren rein mathematische Natur hier keinen Auszug gestattet. Er macht im Uebrigen aufmerksam auf diejenigen Fehler im Resultat, welche mehr, als man zu vermuthen scheint, mit der Berechnung von der Geschwindigkeit der Schwingungen verbunden sein können.

Riefs **) hat eine Abhandlung über die Bestimmung der örtlichen Inclination der Magnetnadel mitgetheilt, ebenfalls von so mathematischem Inhalt, dafs ich mich mit der blofsen Hinweisung begnügen mufs.

Methode, die Schwingungen der Magnetnadel mit Genauigkeit zu beobachten.

Eine verbesserte und genauere Methode, die Schwingungszeiten der Magnetnadel zu beobachten und die Gröfse ihrer Abweichungen zu messen, anwendbar nicht allein auf die Messung der Intensität des Erdmagnetismus, sondern auch auf die Beobachtung der täglichen Veränderungen der Magnetnadel, und auf Intensitäts-Vergleichungen zwischen elektrischen Strömen, ist von Gaufs ***) beschrieben worden. Statt dünner feiner Nadeln wendet er 1 Fufs lange vierseitige Stahlstäbe an, die an einer Anzahl von 20 bis 30 St. Cocons-Fäden von $2\frac{1}{2}$ Fufs Länge aufgehängt sind, und wie das zu gleichem Zwecke bestimmte Instrument von Gambey eine Hülse von Messing tragen, in welche die Stahlstäbe gelegt werden. Der Stab ist von einer cylindrischen Dose umgeben, worin er frei schwingen

*) Poggend. Annalen, XXV. 228.
**) A. a. O. XXIV. 193.
***) Astronomische Nachrichten No. 238.

kann, und welche an der Seite vor dem Polende einen Ausschnitt hat. Auf diesem Ende sitzt ein Spiegel mit einem feinen Strich, der die magnetische Axe der Nadel bezeichnet, und dessen Stelle durch Schrauben justirt werden kann. Ein Fehler in seiner Stellung ist jedenfalls leicht zu bestimmen, wenn man die Nadel so hineinlegt, dafs die untere Seite nach oben kommt, und man nun ihre Stellung mit der vorhergehenden vergleicht. — In einer Entfernung von 16 Fufs ist ein Theodolith so aufgestellt, dafs die Axe der Magnetnadel eine Verlängerung der Axe des Tubus vom Theodolith bildet, wenn dieser genau in den magnetischen Meridian gestellt wird, und dabei ist über diesem ein Gradbogen angebracht, welcher sich, wenn er erleuchtet ist, in dem auf dem Ende der Nadel befindlichen Spiegel abspiegelt, und dadurch ein Maafs für die Gröfse der Oscillationen der Nadel wird. — Hierdurch hat man den Vortheil, dafs auf die Nadel kein störender Einflufs entsteht von Erwärmung durch die Nähe des Beobachters, oder durch Anbringung eines Lichtes zur Beobachtung einer an dem Pol der Nadel angebrachten Theilung. Ferner hat dieses Instrument auch den Vortheil, dafs durch Anwendung schwerer Magnetstäbe (Gaufs wandte $2\frac{1}{2}$ Pfund schwere an) die Schwingungen so langsam geschehen, dafs selbst für eine einzige Schwingung die Zeit mit Sicherheit gemessen werden kann, und dadurch die Intensitäts-Beobachtungen zu einer Genauigkeit gebracht werden, die sich der astronomischen Genauigkeit nähert.

Auf einer Zurückreise von Paris stellte Rudberg *) Untersuchungen an zur Bestimmung der Intensität der magnetischen Kraft in Paris, Brüssel,

*) K. Vet. Acad. Handl. för 1832. p. 1.

Göttingen, Berlin und Stockholm. In Betreff der Beobachtungs-Methode verweise ich auf seine Abhandlung. Nach einer Menge in Paris angestellter Beobachtungen fand er, dafs daselbst zu Anfang von 1832 die mittlere Inclination 67° 41′ war, oder gleich mit der, wie sie von Arago 1829 gefunden wurde. Da die Inclination in Paris von Arago im Aug. 1825 68° 0′ gefunden wurde, und nach v. Humboldt und Mathieu im Sept. 1826 67° 56′5 war, so ist daraus klar, dafs sie ihr Maximum überschritten hat. Die Inclination in Brüssel wurde, nach Versuchen von Quetelet, welcher an den Intensitäts-Beobachtungen Theil nahm, zu 68° 49′ genommen, in Göttingen zu 68° 13′, in Berlin zu 68° 16′; in Stockholm war sie, nach Rudberg's Beobachtung, im Juli 1832 71° 40. Wilke fand sie 1768 fast 75°, und Hansteen im Juni 1828 71° 39′6. — Die Intensität war in Paris zu 1,000 angenommen, in Brüssel 1,0205, in Göttingen 1,0010, in Berlin 0,9982, und in Stockholm 1,0340. Diefs ist von dem von Hansteen 1828 gefundenen Resultat, = 1,02811, um 0,00589 verschieden. Bei fortgesetzten Versuchen über die täglichen Veränderungen der Magnetnadel in Stockholm fand Ruberg für den Monat März 1833 ihre mittlere Abweichung 14° 55′ westlich, und ihre mittlere Neigung 71° 41′5.

Im J. 1829 hatte Quetelet durch eine ähnliche Untersuchung die Intensität in Berlin 1,00654, und in Göttingen 1,00625 gefunden, die in Brüssel zu 1,000 angenommen. Bei einer Vergleichung mit der Intensität in Paris fand er 1830 diese sich verhalten zur Intensität in Brüssel = 1,0000 : 0,9697.

Kupffer *) hat eine Reihe von Versuchen über

*) Poggend. Annalen, XXV. 193.

die Inclination der Magnetnadel in Petersburg bekannt gemacht. Den 2. Dec. 1831 war sie 71° 9'9. Sie nimmt jährlich um ungefähr 4'0 ab und ist aufserdem einer täglichen Variation unterworfen; um 10 Uhr Morgens ist sie am gröfsten, und um 10 Uhr Abends am kleinsten; der Unterschied geht bis zu mehreren Minuten. Allein sie hat auch eine jährliche Variation; sie nimmt vom Ende September bis zum Anfang Mai zu, worauf sie wieder während der folgenden 8 Monate allmälig abnimmt.

Nach G. Fufs *) ist die Breite von Peking 39° 54' 9". Die Inclination der Magnetnadel war daselbst im Dec. 1830 54° 52'1, und ihre westliche Declination 1° 42' 57".

Allgemeine physikal. Verhältnisse. Wiederholung von Newton's Gravitations-Versuchen.

Bessel **) hat eine Wiederholung der Pendelversuche vorgenommen, aus denen Newton den Schlufs zog, dafs alle Materie von der Erde gleich angezogen werde. Durch die in neuerer Zeit gemachten Messungen der Länge des Secundenpendels ist diese Art von Versuchen zu einem hohen Grad von Vollkommenheit gebracht worden, und es wäre möglich gewesen, dafs sich nun Verschiedenheiten entdecken liefsen, welche mit Newton's höchst einfacher Vorrichtung nicht bemerkbar waren; diefs war die Veranlassung zu dieser Wiederholung. Bessel hatte in dieser Absicht einen Apparat aufgestellt, mit dem er kurz zuvor die Länge des Secundenpendels für die Breite des Königsberger Observatoriums gemessen, und sie zu 440,8154 Preufs. Linien gefunden hatte. Die Körper, mit denen nun Versuche angestellt wurden, waren Messing, Eisen, Blei, Silber, Gold, Zink, Meteoreisen, Meteorstein,

*) Poggend. Annal. XXV. 220.
**) A. a. O. p. 401.

Marmor, Thon, Quarz und Wasser, und das Resultat war, wie es Newton gefunden hatte, dafs alle Materie gleich gravitirt. Die Mittelzahl aus allen diesen einzelnen Messungen der Länge des Secundenpendels gab sie um 0,0007 einer Linie länger an, als oben angeführt ist.

Endosmose. Untersuchungen über die Ursache der mit dem Namen Endosmose belegten Erscheinung, deren Theorie Magnus (Jahresb. 1829., p. 69.) gegeben hat, sind von Dutrochet *) mitgetheilt worden. In demselben Jahresb. wurde auch eine Theorie von Poisson angeführt, die im Ganzen mit der von Magnus übereinkommt, die aber nur das Eindringen der einen Flüssigkeit durch die Membran in Betrachtung zieht, und das der anderen, als ohne Einflufs auf das Endresultat, unberührt läfst. Dutrochet, der eine Menge anderer Erklärungen versuchte, indem er Gegenbeweise gegen Poisson's Theorie, die einzige die er kennt, zu finden suchte, gelangt in dieser Abhandlung zu einer richtigeren physikalischen Ansicht, bemerkt, was in Poisson's Theorie fehlt, und bleibt, ohne eine bestimmte Theorie aufzustellen, bei Ansichten stehen, welche mit der von Magnus aufgestellten Theorie übereinstimmen. Er hat in dieser Abhandlung gezeigt, dafs die Erscheinung eine vollkommne Uebereinstimmung mit der Capillarität habe, und hat durch Versuche bewiesen, dafs, wiewohl das Phänomen von der ungleichen Reichhaltigkeit der Flüssigkeiten an aufgelösten Stoffen abhängt, und sich zu dieser Menge proportional verhält, wenn man ungleich concentrirte Lösungen desselben Körpers nimmt, das Verhältnifs doch nicht dasselbe ist mit Lösungen von gleichem spec.

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. 411.

spec. Gewicht, aber von ungleichen Körpern, da z. B. von schwefelsaurem Natron und Chlornatrium, in Wasser gelöst, so dafs beide Lösungen dasselbe spec. Gewicht haben, ersteres unter gleichen Umständen weit langsamer hindurchgeht, als letzteres. Uebrigens findet man aus Dutrochet's Versuchen über diesen Gegenstand, dafs viele andere Umstände auf diese Erscheinung Einflufs haben, wie z. B. die Temperatur, die hier allerdings theils durch Oeffnung der Poren der Membran, und theils dadurch wirkt, dafs die Fluidität der Flüssigkeit dadurch vermehrt wird; diesen letzteren Wirkungen der Temperatur schenkte Dutrochet keine Aufmerksamkeit, und findet es daher sehr sonderbar, dafs eine Erhöhung der Temperatur, welche das Aufsteigen in Haarröhrchen vermindert, das Phänomen der Endosmose beschleunigt. Uebrigens möchten wohl auch in diesem Falle, bei einer und derselben Temperatur, die ungleiche Fluidität der Flüssigkeiten, der ungleiche Abstand der Lösungen von ihrem Sättigungspunkt mit dem aufgelösten Körper, die Auswechselung von Bestandtheilen zwischen den Körpern, welche durch Endosmose vermischt werden, und andere Umstände auf ihre Schnelligkeit in einer Art einwirken, die sich nicht mathematisch berechnen läfst.

Verdunstung aus Haarröhrchen von ungleichem Durchmesser.

Magnus *) hat verschiedene Versuche über die im luftleeren Raum über Schwefelsäure statt findende Verdunstung von Wasser aus Haarröhrchen von ungleichem Durchmesser angestellt. Das allgemeine Resultat dieser Versuche ist, dafs die Senkung der Wasserfläche durch Verdunstung sich nicht direct wie der Durchmesser der Röhre verhält, sondern in Haar-

*) Poggend. Annalen, XXVI. 463.

röhrchen von geringerem Durchmesser gröfser ist, als in denen von gröfserem. Die Ursache dieses auffallenden Umstandes glaubt Magnus darin zu finden, dafs bei Verminderung der Flüssigkeit in der feineren Röhre sich das Zurückbleibende, zufolge der capillaren Attraction des Glases, über seine innere Seite ausbreitet und dadurch eine gröfsere Oberfläche bekommt. Magnus fand ferner, dafs, wenn an einer Röhre von gröfserem Durchmesser die Oeffnung enger gemacht wird, die Verdunstung im Vergleich mit der in der feineren noch langsamer geht.

Barometer. Wiewohl die Meteorologie zu einer anderen Abtheilung dieser Jahresberichte gehört, und also Barometer-Beobachtungen hier nicht aufgenommen werden, so gehört doch das Instrument selbst, als physikalisches, hierher. Zu seiner Vervollkommnung sind mehrere Versuche gemacht worden. Kupffer *) hat eine neue Einrichtung des Barometers beschrieben, die hauptsächlich bezweckt, die Länge der Quecksilbersäule in einem Heberbarometer genauer messen zu können. Auf Kosten der Royal-Society in London und in deren Lokal, hat Daniell **) ein Barometer eingerichtet, welches luftfreies Wasser enthalten, und durch die grofsen Veränderungen in der Höhe, die es durch den Wechsel des Luftdruckes erleidet, diese besser und schneller anzeigen sollte, als das Quecksilber-Barometer. Der Theil des Wassers, auf den der Luftdruck wirkte, war mit Oel bedeckt; anfangs ging das Barometer ganz gut, bald aber zeigte es Veränderungen, die zu erkennen gaben, dafs Luft hineingekommen war. Daniell vermuthet, dafs dickere Schichten von Oel

*) Poggend. Annalen, XXVI. 446.
**) L. and E. Phil. Journ. I. 387.

dies verhindern werden; da aber auch das Oel Luft aufnimmt, so kann dieses nur durch vermehrte Langsamkeit dieser Veränderung die Verschlechterung des Barometers verzögern. Für die Herstellung eines empfindlichen Instruments möchte doch stets am sichersten eine geneigte Stellung desjenigen Theiles am Quecksilber-Barometer passen, welcher über 0^m,65 steht, wodurch man mit der Neigung nach Belieben, und so weit die Verlängerung des Instruments ausführbar ist, die Empfindlichkeit erhöhen kann. Poggendorff hat eine Beschreibung des Barometers von Pistor und Schiek gegeben *), welches er für eines der vollkommensten hält, und wovon auch das Observatorium der K. Akademie eins besitzt; ich glaube jedoch, dafs es noch Einiges zu wünschen übrig läfst. Bessel **) hat auf die Senkung aufmerksam gemacht, welche in dem Standpunkt eines ausgekochten Barometers nach Einlassung einer kleinen Luftblase und nach deren scheinbar vollständigen Wiederherauslassung entsteht, welche Senkung in einer Röhre von 7 Linien innerem Durchmesser ½ Linie betrug. Dulong ***) hat zu zeigen gesucht, dafs die Eigenschaft des Quecksilbers, in Barometern mit ebener Oberfläche zu stehen, davon herrührt, dafs es sich während des Auskochens mit einer gewissen Menge Quecksilberoxyd verbindet. Hier wäre zu bemerken, dafs eine geringe Menge Blei oder Wismuth dasselbe bewirkt; allein unstreitig beruht diese Eigenschaft zuweilen auch, gleich wie die, durch die Bewegung des Quecksilbers im Vacuum mehr oder weniger elektrisch zu werden,

*) Poggend. Annalen, XXVI. 451. Note.
**) A. a. O. XXIV. 451.
***) A. a. O. pag. 455.

auf Verschiedenheiten im Glase, woraus die Barometerröhre gemacht ist.

Eigene Veränderungen in der Atmosphäre.

Prout *) theilte bei der im Juni 1832 in Oxford gehaltenen Versammlung von englischen Naturforschern einige seiner Beobachtungen über das spec. Gewicht der atmosphärischen Luft mit, die er kurz vor dem Ausbruch der Cholera in London, und während sie daselbst herrschte, untersucht hatte. Als Mittel von 86 Wägungen hatte er gefunden, dafs 100 engl. C. Z. Luft bei 0° Temperatur, und 30 engl. Zoll Barometerhöhe, 32,7958 englische Gran wiegen. Aber vor dem Ausbruch der Cholera wog die Luft, bei gleicher Temperatur und Druck, als Mittel von 44 Wägungen, nur 32,7900 engl. Gran, nach dem Ausbruch, als Mittel von 42 Wägungen, 32,8010; sie war also jetzt mit einem fremden Stoff vermischt, der $\frac{1}{100}$ Gran an Gewicht auf 100 engl. C. Z. ausmachte. Da in jeder der Zeiten die Wägungen, aus denen die Mittelzahl genommen wurde, um $\frac{5}{100}$ Gran variirten, so möchte wohl aus einer so geringen Verschiedenheit nichts mit Zuversicht zu schliefsen sein, zumal wenn man zugleich das Gewicht des Apparats, in welchem die Luft bei der Wägung eingeschlossen war, in Betracht nimmt. — Von einem weniger guten Beobachter, als Prout, würde ich es nicht für der Mühe werth gehalten haben, dieses Resultat hier nur zu nennen.

Meteorsteine und Nordlichter.

Im Zusammenhang hiermit will ich einige von Ideler **) aufgestellte Vermuthungen über den Ursprung der Meteorsteine und die Natur des Nordlichts anführen. Nach ihm ist unsere Atmosphäre

*) Kastner's Archiv für Chemie u. Meteorol. VI. 123.

**) Ueber den Ursprung der Feuerkugeln und des Nordlichts, von Dr. J. L. Ideler. Berlin 1832.

ein Gemenge von fünferlei Stoffen; nämlich: 1) Stickgas, 2) Sauerstoffgas, 3) Kohlensäuregas, 4) Wassergas, und 5) allen den anderen Körpern, welche von der Erde abdunsten können, zu welchen Ideler Eisen, Kieselerde, Kalkerde, Talkerde und die anderen äufserst feuerbeständigen Körper rechnet, welche Bestandtheile der Meteorsteine ausmachen. Gleich wie sich in der warmen Jahreszeit das Wassergas plötzlich condensire, sich Gewitterwolken bilden und Regen falle, so bilde sich, wenn Eisengas, Kieselgas, Olivingas und andere Gase ähnlicher Natur condensirt würden, eine Wolke, aus welcher Blitze hervorbrechen, und woraus einer oder mehrere Meteorsteine herabregnen. — Das Nordlicht ist ein elektrischer Dunst von condensirtem Eisengas, welches sich in Säulen anordnet, welche der magnetischen Polarität der Erde gehorchen und selbst auf die Magnetnadel einwirken. — Diese Hypothese ist weder schlechter noch besser als die, welche vor bereits 11 Jahren (Jahresb. 1823, p. 22.) von einem sehr ausgezeichneten Physiker aufgestellt wurde, dafs nämlich das Nordlicht eine von den Vulcanen der Aleutischen Inseln ausgeworfene eisenhaltige Asche sei.

Allgemeine chemische Verhältnisse. Gestalt der Atome.

Ueber die Gestalt der Atome sind mehrere Speculationen versucht worden. Den Anfang einer Abhandlung über diesen Gegenstand hat Baudrimont mitgetheilt *), und in der Pariser Akademie hat Gaudin eine Abhandlung darüber gelesen; da aber Baudrimont ausdrücklich nicht eher eine Beurtheilung verlangt, als bis er eine Reihe von Abhandlungen bekannt gemacht habe, und die von Gaudin noch

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 198.

nicht publicirt ist *), so beschränke ich mich auf diese bloſse Anzeige.

Die atomistische Theorie und die Isomorphie in Frage gestellt.

Die Lehre von der Zusammensetzung der Körper aus Atomen, und die darauf beruhende Lehre von der Isomorphie ist von Karsten **), dessen Arbeiten in der Metallurgie vortheilhaft bekannt sind, einer Revision unterworfen worden, woraus er den Schluſs zieht, daſs diese Lehren nichts weniger als gegründet, oder aus der Erfahrung, die wir bis jetzt haben, hervorgegangen seien.

Sein Ideengang ist ungefähr folgender: Man sagt, die Kieselerde besteht aus 1 Atom Kiesel und 3 Atomen Sauerstoff. Man kann eben so gut sagen, sie besteht aus einem Atom von jedem Element, oder sonst jede beliebige Zahl annehmen. Wer hat ein Atom gesehen, was berechtigt anzunehmen, daſs es Atome gibt? Die Erfahrung lehrt, daſs sich der Kiesel mit einer unveränderlichen Portion Sauerstoff verbindet; diese relativen Quantitäten nennen wir Mischungsgewichte, und da der Kiesel nur in einem Verhältniſs Sauerstoff aufnimmt, so ist es ein reiner Erfahrungssatz, daſs die Kieselerde von jedem Element ein Mischungsgewicht enthält. Dasselbe ist der Fall mit der Schwefelsäure, wiewohl es Karsten für verzeihlicher hält, in dieser 1 Atom Schwefel und 3 Atome Sauerstoff anzunehmen, weil der Schwefel mehrere Oxydationsstufen hat, und die Sättigungscapacität der Säure in ihren verschiedenen Sättigungsverhältnissen besser damit übereinstimmt, als die der Kieselerde, welche, nach Karsten's Art zu rechnen und zu urtheilen, nicht weniger als 14 Sätti-

*) Journ. de Chimie med. VIII. 737. enthält einige Sätze davon.

**) Neues Jahrb. der Ch. u. Ph. V. 320. 394.

gungsverhältnisse hat. „Offenbar," sagt er, „ist es eine ganz willkührliche und die Einfachheit bei Berechnungen störende Annahme, die Thonerde aus 2 At. Radical und 3 At. Sauerstoff, die Kalkerde aber aus 1 At. von jedem Element zusammengesetzt zu betrachten. Zu diesen und ähnlichen Annahmen würde man nicht veranlafst worden sein, wenn man nicht in der Lehre von den bestimmten Proportionen, mit dem Begriffe von Mischungsgewicht, die für dieselbe fremde Vorstellung von Atomen eingemischt hätte." Dafs dieses aber ganz unrichtig war, beleuchtet Karsten durch folgendes Philosophem: „Wenn die Chemie, oder die Lehre von der Verbindung der Körper zu einem gleichartigen Ganzen, als reine Erfahrungs-Wissenschaft, die Umstände untersucht, unter denen sich die Körper im Allgemeinen durch Mitwirkung des Wassers oder der Wärme vereinigen; wenn sie die Gewichtsverhältnisse bestimmt, nach welchen für jeden Fall die Verbindung vor sich geht, und wenn sie die Eigenschaften der neugebildeten Verbindung untersucht, nämlich diejenigen, die sich bei ihrer Wiederzerstörung darbieten, nicht diejenigen, *welche ihrem fortdauernden Bestehen angehören*, so hat sie *keinesweges* von der *Ursache* der Vereinigung im Allgemeinen, oder davon, dafs sie nach bestimmten Verhältnissen geschieht, Rechenschaft zu geben." — Nachdem Karsten auf diese Weise nicht allein die Atom-Lehre, die man versucht hat, verworfen hat, sondern auch die Idee, durch ähnliche Vorstellungen zu einiger wahrscheinlichen Kenntnifs der Ursache zu gelangen, warum die Erscheinungen, wie wir sie beobachten, so vor sich gehen, kommt er zu seinem eigentlichen Stein des Anstofses, der Isomorphie, die natürlicherweise fallen mufs, wenn ihr die Basis, worauf sie

ruht, entrückt worden ist. Von dieser billigt er weiter nichts, als das Vermögen gewisser Körper, sich einander ohne Form-Veränderung zu substituiren, welche Entdeckung er Fuchs zuschreibt, da dieser bei der Analyse des Gehlenits annahm, dafs die *Kalkerde* vom *Eisenoxyd* vertreten werden könne, was jedoch, bei der Frage von Substitution, ohne Aenderung der Form, ein Irrthum ist. — Indem Karsten Mitscherlich's ausgezeichnete Entdeckung der Isomorphie, und die von ihm während eines Zeitraums von fast 15 Jahren gegebenen tiefsinnigen Entwickelungen dieser Lehre, widerlegt, erzeigt er ihm die Höflichkeit, ihn nicht als theilhabend an dieser verwerflichen Lehre zu nennen. Als Beweis der Grundlosigkeit der Isomorphie wird angeführt, dafs Körper, die mit Recht oder Unrecht als aus einer gleichen Atomen-Anzahl von Elementen zusammengesetzt betrachtet werden, in unvereinbaren Formen krystallisiren. Den einzigen Einwurf hat hierbei Karsten weggelassen, dafs Körper, die blofs aus einer Art von Atomen, d. h. einfachen, bestehen, wie z. B. Schwefel, ebenfalls in unvereinbaren Formen anschiefsen. Allein dieses Verhalten konnte angewendet werden, um Licht über den Gegenstand zu verbreiten. Statt dessen wiederholte er Analysen von Granaten und Vesuvianen mit gleichen Resultaten wie Andere, und entnimmt aus der Dimorphie dieser gleichartig zusammengesetzten Mineralien das Todesurtheil für die Isomorphie. Zuletzt kommt er zu dem, seiner Meinung nach, entscheidenden Satz, dafs, wenn die Atomlehre und die darauf basirte Isomorphie gegründet wären, so müfste das spec. Gewicht der Verbindung ein Medium vom spec. Gewicht ihrer in die Verbindung eingehenden Bestandtheile sein. Da Viele, welche über den schon vor Karsten bear-

beiteten Gegenstand, nämlich die Abweichung des spec. Gewichts der Verbindungen von dem aus dem spec. Gewicht der verbundenen Körper abgeleiteten Mittel, nachgedacht und darin vielleicht einen neuen Beweis gefunden haben für die Veränderlichkeit in Form und Gröfse der Zwischenräume bei einem aus Atomen zusammengesetzten Körper, durch Umlegung der Atome auf andere Weise, wovon Aenderung des Volums und specifischen Gewichts nothwendige Folgen sind, meiner Darstellung von Karsten's Beweisgründen mifstrauen könnten, so will ich hier seine eigenen Worte anführen: „Am allerwenigsten wird die Idee von der Zusammensetzung der Körper aus Atomen durch die räumlichen Verhältnisse der Mischung unterstützt, die sich durch ihr specifisches Gewicht offenbaren. Dafs der zusammengesetzte Körper das Mittel aus dem spec. Gewicht der Bestandtheile haben müsse, ist eine durchaus nothwendige Folge der atomistischen Vorstellungsweise, wie sehr man sich auch bemüht, aus der Anordnung der Atome und der Verschiedenheit ihrer Lage ein entgegengesetztes Resultat zu ziehen. Immer liegen die Atome neben einander, und auf welche Weise diefs auch geschehen mag, so kann man daraus wohl ein ungleiches räumliches Verhältnifs, aber niemals eine Abweichung vom Mittel aus dem spec. Gewicht der Bestandtheile begreifen." Nach dieser Philosophie hat Karsten in tabellarischer Form die spec. Gewichte einer Menge von einfachen und zusammengesetzten Körpern aufgestellt und die bei der Verbindung entstandene Volum-Veränderung berechnet, wobei er auf dieselbe Unregelmäfsigkeit, auf dieselbe Unmöglichkeit stiefs, dieses Verhalten gegenwärtig auf ein bestimmtes Prinzip zurückzuführen, wie seine Vorgänger. Ich habe nun die allgemeinen Resul-

tate, zu denen Karsten durch seine Forschungen geführt zu sein glaubt, angegeben. Daſs sie geradeswegs denen widerstreiten, die nach meiner Ansicht aus den chemischen Erfahrungen abgeleitet werden können und müssen, ist überflüssig hinzuzufügen. Die Gründe für meine andere Ueberzeugung abzuhandeln, ist ein Bericht, wie dieser, nicht der rechte Ort; vielleicht wäre auch eine Darlegung derselben bei dem Grade von Entwickelung, den die Wissenschaft nun wirklich hat, nicht erforderlich. Nur darauf glaube ich aufmerksam machen zu müssen, daſs wenn man, wie es Karsten in dieser Abhandlung gethan hat, auf den Grund noch nicht hinweggeräumter Schwierigkeiten, den Werth einer Erklärung von Naturverhältnissen verkennen, und den Anfang einer solchen Erklärung verwerfen will, von der nicht vorauszusehen ist, wie weit sich ihre Ausdehnung mit der Zeit verfolgen läſst, man dadurch den einzigen Weg abschneidet, auf welchem die Entwickelung der Wissenschaft in solchen Theilen möglich ist, die nicht für Alle offen da liegen; und gewiſs werden es nicht Solche sein, denen die Wissenschaft für wichtige Fortschritte Dank schuldig werden wird. In Beziehung auf Karsten's Vermuthung, die Lehre von der Isomorphie widerlegt zu haben, möge mir auſserdem noch eine Betrachtung erlaubt sein. Bei den Versuchen, das Gebiet einer Wissenschaft durch Forschungen zu erweitern, fällt ein Theil derjenigen Antworten, welche die Natur auf des Forschers Fragen gibt, so gänzlich innerhalb der sinnlichen Fassungskräfte, daſs Männer mit gewöhnlichen Verstandesgaben sie eben so gut begreifen, wie die mit tieferem Sinne begabten. Allein die Natur gibt auch halbe Antworten, gibt Räthsel zu lösen, welche der tiefere Denker löst,

und die ihn zu Resultaten leiten, welche nicht unmittelbar von unseren äufseren Sinnen controlirt, und nur durch höhere Geistesfähigkeiten erlangt und ihrem Grunde nach erkannt werden können. Die Entfernung der Erde von der Sonne ist bekannt, wiewohl sie niemals mit der Landmesserkette gemessen worden ist. Wenn Galiläi's Richter den tiefen Forscher zwangen, die von ihm aufgedeckten Wahrheiten abzuschwören, so kam diefs daher, dafs nicht diese Richter, wie es Galiläi konnte, einsahen, welche Schlüsse mit Sicherheit aus Thatsachen gezogen werden konnten, die auch diesen nicht unbekannt waren.

Verhältnifs zwischen Atomen und Volumen.

Wir nehmen schon lange an, dafs die Atomgewichte der Körper und ihre Volumen in Gasform durch dieselben relativen Zahlen ausgedrückt werden. Englische Chemiker dagegen nehmen an, dafs das halbe Atomgewicht des Sauerstoffs einem Volumen in Gasform entspreche, denn sie halten es für ausgemacht, dafs das Wasser aus einem Atom von jedem Element bestehen müsse. Inzwischen ist ziemlich allgemein als Postulat angenommen worden, dafs in den Gasen einfacher Körper auf ein gleiches Volumen eine gleiche Anzahl Atome enthalten sei. Um dieses Postulat anzuwenden, hat Dumas schon vor längerer Zeit Versuche angestellt, nach einer ihm eigenthümlichen, ganz ingeniösen Methode die Atomgewichte durch Wägung der Gase flüchtiger Körper zu bestimmen. Diese Versuche, so wie die daraus hervorgegangenen Resultate habe ich bereits im Jahresb. 1828, p. 79., angeführt. Er hatte dabei gefunden, dafs das Quecksilbergas nur halb so schwer war, als es zufolge der Rechnung nach dem angenommenen Atomgewichte dieses Metalls sein sollte. Dumas hat diese Versuche nun auch auf den Phos-

phor ausgedehnt *), dessen Gas er dadurch doppelt so schwer fand, als es sein müfste, wenn die Phosphorsäure 2 Atome Radical enthält. Hieraus schliefst er, dafs diese Säure nur 1 Atom Phosphor enthalte, und dafs dieses doppelt so schwer wiege, als ich annehme; daraus folgt wieder, dafs das Phosphorwasserstoffgas nur $\frac{1}{4}$ seines Volumens Phosphor enthalte, und mit einer ihm eigenthümlichen Raschheit in den Schlüssen erklärt nun Dumas die Resultate, die er aus seinen früheren Wägungen verschiedener Chlorverbindungen gezogen hat, für unrichtig. Das Resultat dieses Wägungsversuches des Phosphorgases ist, dafs sein spec. Gewicht, auf 0° Temperatur und 0m,76 Druck reducirt, 4,355 sei. — Diefs hat ihm zu einer Discussion über die Methode, die Atomgewichte zu bestimmen, Veranlassung gegeben **). Die von mir angewandte Methode, von welcher mein Lehrbuch nicht blofs im Allgemeinen, sondern auch für jeden einzelnen Körper Rechenschaft gibt, erklärt Dumas für willkührliche, aber glückliche Vermuthungen, die verleitend wären durch die scheinbare Bestätigung, die ihnen die Isomorphie gegeben hätte, welche doch, nach Entdeckung der Dimorphie, unzuverlässig sei. Demnach würden nur zwei andere Methoden übrig bleiben, welche die Wissenschaft französischen Chemikern zu verdanken hat, nämlich die von Dulong und Petit angewandte Berechnung aus der specifischen Wärme, und die von Gay-Lussac angewandte Berechnung aus dem specifischen Gewicht der Gase. Gegenwärtig, fügt Dumas hinzu, bedienen sich die Chemiker zur Bestimmung der Atomgewichte der Körper nur der beiden

*) Annales de Ch. et de Ph. XL. 211.
**) A. a. O. L. 170.

französischen Methoden, und von diesen vorzugsweise der nach dem specifischen Gewicht; wo diese nicht anwendbar sind, wendet man sich im Nothfall zur Isomorphie. Dumas hält es für ausgemacht, dafs die Phosphorsäure aus 1 At. Phosphor und 5 At. Sauerstoff bestehe, und äufsert die Hoffnung, dafs ihm die Chemiker in dieser Ansicht bald folgen, und auch für das Quecksilber ein solches Atomgewicht annehmen werden, dafs das Oxydul dieses Metalls aus 4 At. Metall und 1 Atom Sauerstoff besteht.

Ich schätze Dumas's Bestrebungen und das daraus hervorleuchtende Genie sehr hoch, aber unmöglich kann ich die geringe Gründlichkeit billigen, womit er in diesem Falle zu Werke geht. Wir wollen die beiden, nach Dumas einzig zuverlässigen Bestimmungs-Methoden der Atomgewichte der Körper einer Prüfung unterwerfen, und zwar zuerst die nach der specifischen Wärme. In meinem Lehrbuche habe ich der schon von Dulong beobachteten Abweichungen in Betreff des Silbers, Arseniks, Antimons, Tellurs und Kobalts erwähnt. Die vier ersteren wollen wir bei Seite setzen, und nur bei dem in allen seinen Verhältnissen, im spec. Gewicht, in der Oxydationsreihe etc. dem Nickel so ähnlichen Kobalt stehen bleiben. Wäre das aus seiner specifischen Wärme berechnete Atomgewicht des Kobalts das richtige, so wären die Oxyde des Kobalts nicht allein anders zusammengesetzt als die des Nikkels, sondern es wäre auch ihre Reihe auf eine andere Art abnorm, die ohne Beispiel ist. Es ist zuweilen schwierig, das Richtige zu finden, aber meistens ist es nicht so schwer zu finden, dafs dieser oder jener Satz nicht der richtige sein könne. Dumas macht das Atom des Quecksilbers halb so

schwer, als ich es angenommen habe. Meine Annahme stimmt mit der specifischen Wärme überein, die von Dumas dagegen nicht. Es ist also klar, daſs die specifische Wärme hier ihr Entscheidungsrecht verliert, und daſs sie zu der Klasse von Umständen übergeht, die man mit Nutzen um Rath fragen kann, die aber allein für sich nichts beweisen. Ein neues Beispiel hiervon hat sich bei dem Wismuth herausgestellt. Ich hielt anfänglich das Oxyd desselben als aus einem Atom von jedem Element zusammengesetzt; als nachher seine specifische Wärme mit einer Zusammensetzung von 2 At. Radical und 3 At. Sauerstoff übereinstimmte, nahm ich die letztere an, aus dem Grunde, weil sie sich wenigstens auf eine Thatsache stützte, die andere aber eine bloſse Vermuthung war. Nun werden wir weiter unten sehen, daſs das Wismuth eine mit dieser Annahme unvereinbare höhere Oxydationsstufe hat, die aber ganz im Einklang steht mit der bloſs vermutheten Zusammensetzung des salzfähigen Oxyds des Wismuths, wonach das Atomgewicht nun umzuändern ist. Wir wollen nun zum relativen spec. Gewicht der Gase übergehen. Dumas *) hat auch das Gas des Schwefels gewogen; bei 0° Temp. und $0^m,76$ ist sein spec. Gewicht 6,617 oder gerade 3mal gröſser, als es, aus dem Atomgewichte des Schwefels berechnet, sein müſste. Dieses aber ist mit voller Sicherheit bekannt, sowohl aus den verschiedenen Oxydationsstufen des Schwefels, als aus den Zusammensetzungen der Schwefelmetalle und andrer Schwefelverbindungen. Meine Bestimmungs-Methode der Atomgewichte, die Dumas für arbiträr hält, steht in diesem Beispiel mit einer solchen Sicherheit fest, daſs

---

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 175.

Dumas selbst das Gewicht des Schwefelgases für eine Ausnahme erklärt. Wird aber eine Ausnahme zugegeben, so muſs man auch mehrere zugeben, und dann hat es mit der Unfehlbarkeit der Methode ein Ende. So steht es mit den, nach Dumas Meinung einzig anwendbaren Bestimmungs-Methoden der Atomgewichte. Die Wissenschaft ist Dumas für die von ihm dargelegten Resultate groſsen Dank schuldig, auch wenn sie eine andere Auslegung bekommen sollten, als er ihnen gegeben hat. Nach meinem Dafürhalten beweisen sie, daſs sich die specifischen Gewichte der einfachen Gase nicht nothwendig wie ihre Atomgewichte verhalten, besonders was die unbeständigen Gase betrifft. Sie zeigen dabei, daſs das Volumen Submultipla und Multipla mit ganzen Zahlen von der Anzahl der Atome enthalten könne; und in den nun bekannten Beispielen haben wir, wenn das Sauerstoffgas zur Einheit genommen wird, beim Quecksilber $\frac{1}{2}$, beim Phosphor 2, beim Schwefel 3. Wird das Quecksilber zur Einheit genommen, beim Sauerstoff 2, beim Phosphor 4, beim Schwefel 6. Eine Vermuthung über den Grund dieser multipeln Verhältnisse möchte noch zu frühzeitig sein. Indessen zeigt das Angeführte, daſs es keine absolute Bestimmungsmethode der Atomgewichte gibt; man hat Alles in Betracht zu ziehen, und was am sichersten zum Ziele führt, bleibt, alle die multipeln Verhältnisse zu studiren, nach welchen sich die Körper in mehr oder weniger zusammengesetzten Verbindungen vereinigen.

Atomgewichte.

Turner *) hat seine Versuche zur Prüfung der auf Thomson's Autorität in England angenomme-

*) Lond. and Edinb. Ph. Journ. etc. I. 109.

nen Atomgewichte, und über das mögliche multiple Verhältnifs derselben zu dem des Wasserstoffs fortgesetzt. (Vergl. Jahresb. 1831, p. 142.) Die Resultate, zu denen er gelangte, sind, dafs die Erfahrung das multiple Verhältnifs nicht bestätigt, und dafs folglich die danach von Thomson berechneten Zahlen mehr oder weniger unrichtig sind. Die zuletzt bestimmten Atomgewichte sind folgende, verglichen mit dem des Wasserstoffs, wobei ich auch meine Zahlen, nach derselben Vergleichung, hinzufüge:

	T.	B.
Stickstoff	14,00	14,186
Chlor	35,45	35,470
Barium	68,70	68,663
Silber	108,00	108,305
Blei	103,50	103,729.

Die Abweichung beim Silber ist zu grofs, als dafs sie nicht eine Incorrectheit auf einer oder der anderen Seite anzeigte. Hinsichtlich des Bleies, so glaubt Turner, dafs meine Bestimmungs-Methode durch Reduction mit Wasserstoffgas, practische Schwierigkeiten mit sich führe, und zieht es vor, ein bestimmtes Gewicht Bleioxyd in schwefelsaures Salz zu verwandeln. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dafs die Reduction des Bleioxyds keine Schwierigkeit bei der Ausführung hat, und da das Gewicht des weggehenden Sauerstoffs stets gerade zu 1,00 gerechnet wird, so kann im Resultat kein anderer, als ein Beobachtungsfehler entstehen; dafs aber, wenn Bleioxyd in schwefelsaures Bleioxyd umgewandelt wird, und in dem Atomgewicht der Schwefelsäure ein Fehler möglich ist, diefs auf das Atomgewicht des Bleies influirt, wie gut auch sonst der Versuch ausgeführt sein mag. Hierzu füge man die Schwierigkeit, eine Schwefelsäure zu bekommen, die ohne

Zu-

Zurücklassung eines Fleckens verdunstet. Das Atomgewicht der Schwefelsäure habe ich dadurch bestimmt, dafs ich ein bestimmtes Gewicht Blei in schwefelsaures Bleioxyd verwandelte, und dieser Weg ist wahrscheinlich unter allen der sicherste; allein dann mufs das Atomgewicht des Bleies auf andere Weise bekannt sein.

Untersuchungen über die Grenze der Wirkungen chemischer Reactionen.

Lassaigne *) hat es zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht, die äufserste Grenze von Empfindlichkeit gewisser chemischer Reactionsmittel zu bestimmen. Folgendes sind die Resultate:

Zu entdeckende Substanz.	Aeufserste Menge davon, in Wasser gelöst.	Reactionsmittel.
Jod, frei	$\frac{1}{500,000}$	Stärke.
Jod in Jodkalium	d:o	d:o
D:o	d:o	Platinchlorid.
D:o	$\frac{1}{100,00}$	Salpeters. Silber.
D:o	$\frac{1}{100,00}$	Salpeters. Quecksilberoxydul.
Chlor, in Kochsalz	$\frac{1}{1600,000}$	Salpeters. Silber.
D:o	d:o	Salpeters. Quecksilberoxydul.
— in Salmiak	$\frac{1}{3200,000}$	Salpeters. Silber.
Brom, frei	$\frac{1}{100,000}$	d:o
D:o	$\frac{1}{200,000}$	Salpeters. Quecksilberoxydul.
Schwefelsäure (mit Kali)	d:o	Salpeters. Baryt.
Kohlensäure (mit Natron)	$\frac{1}{50,000}$	Barytwasser oder Barytsalz.
D:o	$\frac{1}{20,000}$	Kalkwasser.
Phosphorsäure (mit Natron)	$\frac{1}{150,000}$	Barytwasser oder Barytsalz.
D:o	d:o	Salpeters. Silber.
D:o	$\frac{1}{40,000}$	Chlorcalcium.
Kalk (mit Salpetersäure)	$\frac{1}{800,000}$	Oxals. Ammoniak.
D:o	$\frac{1}{100,000}$	Kohlens. oder phosphors. Alkali.
Baryt (mit Salpetersäure)	$\frac{1}{400,000}$	Schwefelsäure od. ein schwefels. Salz.
Strontianerde (mit d:o)	$\frac{1}{40,000}$	d:o
Kali (mit Schwefelsäure)	$\frac{1}{200}$	Platinchlorid.
D:o	$\frac{1}{400}$	Weinsäure.

*) Journal de Ch. med. VIII. 513. 577.

Zu entdeckende Substanz.	Aeufserste Menge davon, in Wasser gelöst.	Reactionsmittel.
Ammoniak (als Salz)	$\frac{1}{800}$	Platinchlorid.
Eisen (als Oxydulsalz)	$\frac{1}{6400000}$	Gallusinfusion.
D:o	$\frac{1}{400000}$	Cyaneisenkalium od. Hydrothionalkali.
Zink	$\frac{1}{80000}$	Cyaneisenkalium.
D:o	$\frac{1}{20000}$	Kohlens. Alkali.
Kupfer (als Oxydsalz)	$\frac{1}{100000}$	Kaust. Ammoniak.
D:o	$\frac{1}{50000}$	Blankes Eisen.
D:o	$\frac{1}{200000}$	Schwefelwasserstoff.
D:o	$\frac{1}{400000}$	Cyaneisenkalium.
Blei	$\frac{1}{25000}$	Schwefels. Salz.
D:o	$\frac{1}{200000}$	Kohlens. Alkali od. Schwefelwasserstoff.
Quecksilber (Oxydulsalz)	$\frac{1}{40000}$	Schwefelwasserstoff-Kalium.
Silber	$\frac{1}{800000}$	Salzsäure und Chlorüre.
Arsenik (als arsenige S.)	$\frac{1}{150000}$	Schwefels. Ammoniakkupfer.
Platin (Chlorid)	$\frac{1}{320000}$	Zinnchlorür.
Gold	$\frac{1}{64000}$	Zinn- oder Eisenchlorür.

In vielen Fällen haben sich diese Reactionen nicht sogleich gezeigt; es dauerte bisweilen Minuten, bisweilen Stunden lang, bis sie sich zeigten.

Dubail *), indem er die Grenze für die Reaction der Schwefelsäure mit Lackmus untersuchte, fand, dafs eine Flüssigkeit, die zwischen $\frac{1}{5000}$ und $\frac{1}{6000}$ Schwefelsäure enthält, der Schaale von rothen Zwiebeln (?) die Farbe ertheilt, welche gewöhnlich die Reaction der Schwefelsäure characterisirt; zwischen $\frac{1}{6000}$ und $\frac{1}{14000}$ entsteht eine rein rothe Farbe, und unter $\frac{1}{15000}$ entsteht keine Reaction. In Beziehung auf diese Reactionen hat **Dubail** die Frage abgehandelt, ob nicht bei der von **Gay-Lussac** vorgeschlagenen Methode, den Borax zu analysiren **), welche auf der Beobachtung des Momentes beruht,

*) Journal de Pharmacie XVIII. 425.

**) Jahresb. 1831, p. 156.

wenn die mit Lackmus gegebene Färbung der Flüssigkeit von Weinroth in obige rothe Farbe übergeht, eine solche Theilung der Base zwischen Schwefelsäure und Borsäure statt finde, wie nach Berthollet's Ansichten in dessen Statique chimique vorausgesetzt wird, welchen Umstand er aufserdem mit dem Versuche unterstützte, dafs man durch Auflösung von Borsäure in einer mit Lackmus gefärbten Lösung von schwefelsaurem Kali keine solche Farbenveränderung hervorbringen kann, wie sie durch Freiwerden von Schwefelsäure bedingt wird. Indem er diesen Gegenstand noch durch andere Beispiele zu erläutern sucht, glaubt er zu dem Resultat gelangt zu sein, dafs die Verwandtschafts-Unterschiede so grofs sein könnten, dafs die Entgegenwirkung einer vorhandenen gröfseren Masse fast 0 würde. Diese Ansicht ist gewifs sehr richtig, indessen findet mit Borax und Schwefelsäure der Umstand statt, dafs die Borsäure eine Neigung hat, sich mit einer weit gröfseren Atomenanzahl von Wasser als von Natron zu verbinden, und dafs diese Verwandtschaft, die jenes Beispiel eigentlich zu einem Beispiel von doppelter Zersetzung macht, ein Resultat hervorbringt, welches ohne dieselbe anders ausfallen würde.

Einflufs des Wassers auf Verwandtschaften.

Pelouze *) hat recht interessante Versuche über den Einflufs des Wassers bei einer grofsen Zahl von chemischen Reactionen dargelegt. Es ist bekannt, dafs Säuren, in Alkohol aufgelöst, nicht eher das Lackmuspapier röthen, als bis Wasser hinzukommt. Pelouze, welcher diefs mit einer Auflösung von Traubensäure beobachtete, wurde dadurch zu verschiedenen Versuchen über diese Art von Einflufs des Wassers geleitet. Er fand, dafs

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 314. 434.

höchst concentrirte Essigsäure selbst nicht den künstlich dargestellten, getrockneten kohlensauren Kalk zersetzt. Sie blieben einen Monat lang über Quecksilber mit einander in Berührung, ohne dafs sich eine einzige Gasblase entwickelte, und selbst beim Kochen fand keine Zersetzung statt. Gleichwohl zersetzte sie kohlensaures Kali und Natron, die kohlensauren Salze von Blei, Zink, Baryt-, Strontian- und Talkerde; die drei letzteren nur schwierig. Man kann nicht sagen, dafs ihre Unwirksamkeit in Betreff des Kalksalzes auf irgend einer Unlöslichkeit in der Säure beruhe, denn kaustische Kalkerde löst sie auf. Wird die Essigsäure mit Alkohol vermischt, so zersetzt sie das kohlensaure Alkali nicht mehr; wird dieses in concentrirter Auflösung zu der mit Alkohol versetzten Säure gefügt, so schlägt sich das kohlensaure Alkali unverändert nieder, und wird essigsaures Kali in 97procent. Alkohol aufgelöst und Kohlensäuregas hineingeleitet, so schlägt sich bald kohlensaures Kali nieder. Der Zusatz von Wasser verändert alle diese Verhältnisse. Schwefelsäure mit ihrem 6fachen Gewicht wasserfreien Alkohols vermischt, zersetzt kein einziges kohlensaures Salz. Concentrirte Salpetersäure mit Alkohol vermischt, zersetzt nicht kohlensaures Kali. Dasselbe ist mit einer Auflösung von Salzsäuregas in absolutem Alkohol der Fall, beide aber lösen kohlensaure Erden auf. Gleiches Verhalten zeigen Citronensäure, Weinsäure und Oxalsäure. Die erstere zersetzt jedoch kohlensaures Kali. — Dieses Verhalten scheint nur auf der Abwesenheit des Wassers zu beruhen, denn diese Erscheinungen finden auch statt, wenn man statt des Alkohols eine Aetherart anwendet.

Metalloïde. Thénard *) bemerkt, dafs die grofse Schwie-

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 80.

rigkeit, die bei der Bereitung des Wassersuperoxyds dadurch entsteht, dafs bei dem Concentriren eine Portion Manganoxyd abgeschieden wird und die Entwickelung von Sauerstoffgas veranlafst, vermieden werden kann, wenn man nach der letzten Sättigung mit Bariumsuperoxyd, 2 bis 3 Procent vom Gewicht des letzteren Phosphorsäure zusetzt, die man nachher mit ein wenig Bariumsuperoxyd wieder abscheidet. Es bildet sich dann ein flockiger Niederschlag von Kieselerde mit phosphorsaurem Manganoxyd, Eisenoxyd und Thonerde, der mit Leichtigkeit durch Leinen abzuseihen ist. Im Uebrigen räth Thénard, nach Zersetzung des in der Flüssigkeit aufgelösten Chlorbariums mit schwefelsaurem Silberoxyd, die Flüssigkeit mit ganz wenig Schwefelsäure sauer zu halten, weil sie dann während der Verdunstung weniger zur Zersetzung geneigt werde. Will man dann die Schwefelsäure weg haben, so kann diefs immer mit einigen Tropfen Barytwasser geschehen. *Wasserstoff, dessen Superoxyd.*

Pelouze *) hat die weifse Rinde untersucht, die sich beim längeren Aufbewahren unter Wasser auf Phosphor bildet. Man hielt sie für ein Phosphoroxyd; allein Pelouze hat gefunden, dafs sie sich bei +43° unter Wasser in gewöhnlichen Phosphor verwandelt, ohne eine Spur von Oxyd zu geben. In dem Zustande, worin sie nach dem Abtrocknen auf Löschpapier erhalten wird, fand Pelouze $14\frac{1}{3}$ Procent Wasser darin, weshalb sie von ihm als ein aus 4 At. Phosphor und 1 At. Wasser bestehendes Hydrat des Phosphors betrachtet wird. Eine solche Zusammensetzung hat bis jetzt wenig Wahrscheinlichkeit für sich. H. Rose, welcher solchen weifsen Phosphor über Schwefelsäure im luftleeren *Phosphor, dessen Hydrat.*

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 83.

Raum trocknete, wobei er sein Ansehen nicht veränderte, fand, dafs er nachher ohne allen Gewichtsverlust in gewöhnlichen Phosphor verwandelt werden konnte. Diese Einwirkung des Wassers auf den Phosphor ohne alle Oxydation, hat sie wohl Analogie mit dem Einflufs des Wassers bei der Veränderung der Phosphorsäure?

Phosphoroxyd.

Pelouze *) hat ferner das bei der Verbrennung des Phosphors sich bildende rothe Oxyd analysirt und einige seiner Eigenschaften bestimmt. Er bereitete es dadurch, dafs er Sauerstoffgas auf Phosphor leitete, der unter warmem Wasser geschmolzen war. Es ist roth, geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und fetten und flüchtigen Oelen. Es leuchtet nicht in der Luft, selbst nicht beim Reiben. Es entzündet sich erst bei dunkler Glühhitze und verbrennt zu Phosphorsäure. Ohne Zutritt der Luft erhitzt, wird es in abdestillirenden Phosphor und in Phosphorsäure zersetzt. Von Salpetersäure wird es oxydirt, damit berührt, entzündet es sich. Auch in Chlorgas entzündet es sich. Es wurde auf die Art analysirt, dafs es ungefähr mit seinem 20fachen Gewicht Bleioxyd und mit Salpetersäure vermischt, und die Masse alsdann bis zur Zersetzung des salpetersauren Bleioxyds geglüht wurde. Auf diese Weise blieb es, zu Phosphorsäure verwandelt, bei dem Bleioxyd zurück. Es bestand aus 85,5 p. c. Phosphor und 14,5 p. c. Sauerstoff, oder $=P^3O$.

Phosphorwasserstoff.

In mehreren der vorhergehenden Jahresberichte sind die Versuche erwähnt, welche von Dumas, H. Rose und von Buff über die Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffs angestellt worden sind. Mit einer höchst lobenswerthen Ausdauer hat Rose

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 83.

seine Versuche fortgesetzt, um endlich Aufschluſs über die Ursache der so verschiedenartigen Resultate zu erlangen. In dieser Absicht bereitete er Phosphorwasserstoff auf mehrerlei Weise, und bestimmte das specifische Gewicht des erhaltenen Gases. Es ist dieſs im Allgemeinen kein leichter Versuch; aber Rose wandte dabei mit Erfolg eine zuerst von Buff vorgeschlagene Methode an. Sie besteht darin, daſs man das Gas in einem gewogenen Apparat sich entwickeln läſst, indem man Sorge trägt, daſs bei der Operation nichts anderes als Gas weggehen kann; dieses wird über Quecksilber aufgefangen und gemessen, das darin enthaltene Phosphorwasserstoffgas mit einem Metallsalz absorbirt, und das zurückbleibende reine Wasserstoffgas, wovon dieses Gas kaum je frei zu erhalten ist, ebenfalls gemessen. Hieraus läſst sich dann leicht das spec. Gewicht des Gases mit aller nöthigen Zuverlässigkeit berechnen, wenn es sich darum handelt, welches von mehreren vermutheten, durch Rechnung schon bestimmten spec. Gewichten als das richtige zu betrachten sei. Aus den nun von Rose angestellten Versuchen ergab es sich, daſs das Phosphorwasserstoffgas, auf welche Weise es bereitet, und ob es selbstentzündlich oder nicht selbstentzündlich sein mag, stets dasselbe specifische Gewicht hat; und wenn bei Rose's früheren Versuchen eine Varietät mehr Phosphor zu enthalten schien, so war dieſs nur eine Folge von im Gase abgedunstetem Phosphor, welcher in dem Augenblick, der zwischen der Entwickelung und der Zersetzung des Gases verging, sich noch nicht abgesetzt hatte. Die Zahl, welche das spec. Gewicht eines Gases ausdrückt, welches aus 1 At. Phosphor und 3 At. Wasserstoff besteht, die bei ihrer Vereinigung so condensirt wurden, daſs sie $\frac{2}{3}$ vom Volumen des Wasserstoffgases einneh-

men, ist 1,1846. Um diese Zahl schwankten alle Wägungen von Rose. Einige stimmten damit überein, andere fielen darunter oder darüber aus, aber stets so nahe, dafs kein Gedanke an Hinzufügung oder Abziehung eines ganzen oder halben Atomgewichts von Phosphor entstehen konnte. Diefs stimmt folglich ganz mit der von Rose gefundenen Zusammensetzung für das selbstentzündliche Gas, nämlich PH^3, überein. Gleichwohl glaubten wir früher wenigstens ein nicht selbstentzündliches Gas zu kennen, welches entstände, wenn das selbstentzündliche über Quecksilber, unter Absatz von Phosphor und ohne Volum-Veränderung, seine Selbstentzündlichkeit verlor. Bei Versuchen, dieses Gas zu erhalten, fand Rose, dafs sich niemals Phosphor absetzte, obgleich das Gas die Eigenschaft, sich selbst zu entzünden, verlor. Die beobachtete Absetzung von Phosphor leitet Rose davon ab, dafs das Gas abgedunsteten Phosphor enthalten habe, der keine Zeit gehabt hätte sich abzusetzen, wie es stets bei seinen Versuchen in einer 3 bis 4 Fufs langen, mit Chlorcalcium gefüllten Röhrenleitung, die stets in ihrem, dem Entwickelungsgefäfs zunächst liegenden Theile mit abgesetztem Phosphor belegt wurde, geschehen konnte. — Aufserdem, fügt er hinzu, ist es eine ausgemachte Sache, dafs das Gas, welches auf die früher gebräuchlichste Art, nämlich durch Kochen von Phosphor mit kaustischem Kali, erhalten wird, viel abgedunsteten Phosphor enthalten müsse, indem es auf der Oberfläche eines über +100° erhitzten Phosphors, der darin verdunsten müsse, gebildet werde. — Der Unterschied zwischen diesen Gasen liegt also nicht in der Zusammensetzung, sondern in etwas Anderem, vielleicht in der Neigung, die der Phosphor in anderen Verbindungen zeigt, nämlich ungleiche isome-

rische Modificationen zu bilden. Dafs dem so sei, hat Rose dadurch auf das Klarste dargethan, dafs es ihm glückte, nach Belieben dem einen Gase seine Eigenschaft, sich selbst zu entzünden, zu nehmen, und dem anderen, nicht selbstentzündlichen Gase sie zu geben. Zu dieser merkwürdigen Entdeckung wurde Rose dadurch geleitet, dafs er die durch das Verhalten dieses Gases zu Jod- und Bromwasserstoffsäure sich verrathende Anlage desselben, Salze zu bilden, die auf einer Aehnlichkeit in der Zusammensetzung mit Ammoniak begründet zu sein schien, weiter verfolgte. Hierbei fand er jedoch, dafs dem Phosphorwasserstoffgas, aufser in Beziehung auf diese Wasserstoffsäuren, ganz die Eigenschaft fehle, Verbindungen hervorzubringen, die den Ammoniumsalzen entsprächen; dagegen es aber sehr viele solcher Verbindungen nachahme, in welchen das Ammoniak, als solches, in Verbindung mit wasserfreien Chlormetallen enthalten sei. Er fand z. B., dafs das Gas von concentrirter wasserhaltiger Schwefelsäure absorbirt werde, ohne dafs sich dabei ein salzartiger Körper bilde. Beim Vermischen mit Wasser entwickelt sich das Gas wieder daraus, allein es ist nun nicht mehr selbstentzündlich; nach 24 Stunden ist es zersetzt, es hat sich Wasser und Phosphorsäure gebildet, schweflige Säure entwickelt und Schwefel in der Säure abgeschieden. Wasserfreie Schwefelsäure wurde sogleich davon zersetzt, und es setzte sich, unter Entwickelung von schwefliger Säure, Phosphor mit rother Farbe ab. Dagegen wird es von verschiedenen Chlormetallen ganz unzersetzt absorbirt, vereinigt sich mit ihnen in fester Form, und erhält sich in dieser Verbindung so lange, als sie vor Luft und Feuchtigkeit verwahrt wird. Die so gebildeten Verbindungen sind hinsichtlich der Qua-

lität und der Quantität von absorbirtem Gase vollkommen gleich, es mag dazu selbstentzündliches oder nicht selbstentzündliches Gas angewendet werden. Vom Wasser und von allen Flüssigkeiten neutraler, saurer oder alkalischer Beschaffenheit wird das Phosphorwasserstoffgas daraus ausgetrieben; dieses Gas ist alsdann nicht mehr selbstentzündlich, wenn es auch vor der Absorption diefs war, mit Ausnahme des einzigen Falles, wenn nämlich die Flüssigkeit kaustisches Ammoniak enthält, wo es selbstentzündlich wird, es mag es vor der Absorption gewesen sein oder nicht. — Das Räthsel dieser Erscheinungen ist also gelöst.

Bei Vergleichung der aus seinen Versuchen erhaltenen Resultate mit denen, welche Dumas in seiner so meisterhaft ausgearbeiteten Abhandlung über denselben Gegenstand mitgetheilt hat, bemerkt Rose: „Die Abweichung zwischen meinen und Dumas's Angaben kann ich nicht erklären. Er fand in dem selbstentzündlichen Gase doppelt so viel Phosphor als ich, und sein spec. Gewicht darnach 1,761." Diese Erklärung liegt übrigens nicht weit; sie schimmerte schon aus der Arbeit selbst hervor (vergl. Jahresbericht 1828, p. 91.).

Schwefel. Seine Verbindung mit Chlor.

Im vorigen Jahresb., p. 73., führte ich einige Versuche von H. Rose über den Chlorschwefel an, aus denen hervorgeht, dafs wir nicht mehr als eine einzige Verbindung zwischen diesen beiden Elementen kennen, welche SCl ist und 47,6 p. c. Schwefel enthält. Dumas hatte vorher eine andere Verbindung analysirt, die doppelt so viel Chlor enthielt, und die Rose nicht hervorbringen konnte, selbst nicht, als die vorhergehende durch lange Einwirkung einer Atmosphäre von Chlorgas damit so übersättigt worden war, dafs sie freies Chlor ausdunstete,

als sie in die Luft kam. Um seine Angabe zu verantworten, beschreibt Dumas *) den Chlorschwefel, den Rose nicht erhalten konnte. Er sättigt Chlorschwefel mit Chlor, bis die Lösung dunkel rothbraun wird. Alsdann wird dieser Chlorschwefel in einem geeigneten Wasserbad bei einer Temperatur destillirt, die nicht +70° übersteigen darf, und muſs noch ein oder mehrere Mal umdestillirt werden, damit er von aller mit übergegangenen niedrigen Chlorverbindung frei erhalten werde. Folgendes ist eine Vergleichung zwischen beiden Verbindungen:

	SCl	$S\bar{C}l$
Farbe:	gelb	granatroth
Consistenz:	ölartig	dünnflüssig
Spec. Gewicht:	1,687	1,620
Spec. Gew. in Gasform:	4,7	3,67 (nach der Rechnung 3,549)
Kochpunkt:	138°	64°.

Daſs die höhere Chlorverbindung, fügt Dumas hinzu, nicht eine Auflösung von Chlorgas in Chlorschwefel sei, wie Rose vermuthete, geht aus ihrem Kochpunkt hervor, welcher während der ganzen Destillation sich nicht verändert, so wie aus dem Umstand, daſs die Verbindung nicht die blaue Farbe einer Lösung von Indigblau zerstört. Dieser letztere Beweis ist jedoch von keinem Gewicht, da durch Einwirkung des Wassers auf den Chlorschwefel schweflige Säure auf demselben Punkt entsteht, wo Chlor frei werden sollte.

Chlorschwefel mit Phosphorwasserstoff.

Rose **) hat eine Verbindung beschrieben, die entsteht, wenn Chlorschwefel, SCl, so lange einem Strom von Phosphorwasserstoffgas ausgesetzt wird, als sich noch Chlorwasserstoffsäuregas entwickelt.

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. 204.

**) Poggend. Annal. XXIV. 303.

Der Chlorschwefel wird dadurch in ein zähes, gelbliches Liquidum, von gröſserer Consistenz als Zukkersyrup, verwandelt. Von Wasser wird es allmählig zersetzt in Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelwasserstoff und Schwefel, der sich als weiſses Mehl absetzt. Bei der Bildung dieser Verbindung vertauscht der Wasserstoff des Gases seinen Phosphor mit Chlor, setzt ersteren in der Verbindung ab und entweicht mit Chlor; die Zersetzung ist beendigt, wenn 1 At. Phosphorwasserstoff von 5 At. Chlorschwefel zersetzt ist, wovon 3 ihr Chlor gegen Phosphor austauschen, und die zwei anderen mit einer neugebildeten Verbindung von Schwefelphosphor unverändert zurückbleiben. Die Verbindung war nicht schwer zu analysiren, da sie von Salpetersäure leicht zersetzt wird. Sie gab:

	Gefunden.	Berechnet.
Chlor	28,30	26,91
Phosphor	10,77	11,93
Schwefel	60,93	61,16.

Die Rechnung gründet sich auf die Annäherung des Resultats zu $2Cl + 2P + 5S$, wonach die Formel berechnet ist. Dieſs gibt $SCl + PS^3$. Dieser Körper darf nicht mit der von Serullas entdeckten (Jahresb. 1831, p. 67.), aus denselben 3 Elementen bestehenden Verbindung verwechselt werden.

Phosphor mit Chlor und Wasserstoff.

Hiermit zusammenhängend hat Rose gezeigt, daſs, wenn Phosphorwasserstoff mit Chlorphosphor in Berührung gebracht wird, sich allmählig der Wasserstoff mit Chlor verbindet und die Quantität des Phosphors im Chlorphosphor zunimmt, bis sich zuletzt Phosphor in Gestalt eines gelben, im Sonnenlicht roth werdenden Pulvers daraus niederschlägt.

Jod, dessen Bleichkraft.

Das Vermögen des Jods, Pflanzenfarben zu bleichen, ist bald bejaht, bald bestritten worden. Es

ist diefs von Neuem der Gegenstand einer Untersuchung von A. Connel *) und R. Brandes gewesen, und es hat sich erwiesen, dafs eine Lösung von *Jod* in Wasser unächte Pflanzenfarben bleicht, wenn deren Quantität sehr geringe ist und die Einwirkung hinreichend lange fortgesetzt wird.

Kohlenstoff, neuer Kohlenwasserstoff.

Wenn man, nach Morin's Angabe **), Leinenfasern so lange der Einwirkung von Chlor oder Chlorkalk aussetzt, bis sie allen Zusammenhang verloren haben, und sie alsdann der trocknen Destillation unterwirft, bei einer Temperatur, die noch nicht zum vollen Glühen geht, so entwickelt sich ein Gas, dessen halbes Volumen aus Kohlensäure, und die andere Hälfte aus einem Gemenge von Kohlenoxydgas und einem Kohlenwasserstoffgase bestehen soll, dessen letzteren Quantität sich im Verlaufe der Operation im Verhältnifs zur Menge des Kohlenoxydgases beständig vermehren soll. Dieses Gas soll das neue Kohlenwasserstoffgas sein. Nach einer Menge von Analysen ist es so zusammengesetzt, dafs der Wasserstoff darin mit $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Kohlenstoff, als in dem niedrigsten Kohlenwasserstoff, oder mit $\frac{3}{4}$ so viel als im ölbildenden Gas verbunden ist. Demnach wäre seine Zusammensetzungsformel C^3H^4. Dieses Gas hat, nach Morin, zwei sehr sonderbare Eigenschaften, die, wenn sie richtig beobachtet wären, worüber man sich vorläufig alles Urtheils enthalten mufs, alle Aufmerksamkeit verdienten. Die eine dieser Eigenschaften soll sein, dafs dieses Gas, wenn es bis zum Glühen erhitzt wird, sein Volumen verdoppele, ohne Absetzung von Kohle, so dafs, wenn vor dem Glühen das Volu-

*) Annalen der Pharmacie, III. 313. 317 Note.
**) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. 311.

men des Gases halb so grofs ist, als das des darin enthaltenen Wasserstoffs, es nachher gleich damit wird. Dieser Versuch soll ganz leicht ausführbar sein, wenn das Gas in einer gebogenen Eprouvette durch Erhitzung des gebogenen Theiles bis zum Glühen erhitzt wird. Wenn bei der Darstellung dieses Gases durch Destillation die Masse zum Glühen kommt, so bekommt man das Gas nur oder fast nur in seinem ausgedehnten Zustand. Die andere, nicht weniger sonderbare Eigenschaft ist, dafs es von Chlorgas nicht condensirt wird, sondern sein Volumen unverändert behält, wiewohl sich dabei ein ölartiges Product bildet, welches Morin für einen Chlorkohlenstoff erklärt, dadurch entstanden, dafs das Chlor nur Kohlenstoff, und zwar gerade so viel weggenommen habe, als erforderlich ist, um das Gas auf das niedrigste Kohlenwasserstoffgas, CH^2, zurückzuführen, wobei noch der andere sonderbare Umstand hinzutritt, dafs dieses zurückbleibende Kohlenwasserstoffgas im Minimum in ausgedehntem und in nicht ausgedehntem Zustand erhalten werden kann, je nachdem das Gas vorher das eine oder das andere war. Bei all dem erklärt doch Morin am Schlusse seiner Arbeit, dafs er die Existenz dieses Gases nicht eher als bestätigt betrachten werde, als bis es erneuerten Untersuchungen unterworfen worden sei, was wir ihm gern zugestehen.

Sauerstoffsäuren. Schwefelsäure, neue Bereitungsart.

Peregrine Phillips *) hat eine neue Bereitungs-Methode der Schwefelsäure angegeben, die auch in theoretischer Hinsicht Aufmerksamkeit verdient. Er leitet nämlich ein Gemenge von atmosphärischer Luft und schwefligsaurem Gas, letzteres gebildet durch Verbrennung von Schwefel oder Schwefelkies,

*) Poggend. Annalen, XXIV. 610.

durch glühende Röhren von Platin oder Porzellan, welche Platinschwamm oder Stückchen von feinem Platindrath enthalten. Von da wird das Gas in mit Quarzstücken gefüllte Bleicisternen geleitet, welche erstere durch darauf tropfendes Wasser beständig nafs erhalten werden, so dafs dadurch die gebildete Schwefelsäure condensirt wird. Um nicht unnöthig viel Wasser anzuwenden, wird das am Boden der Cisterne angesammelte Wasser von Neuem zum Auftropfen angewendet. Diese Angabe ist von Magnus bestätigt worden, welcher fand, dafs beim Hindurchleiten eines Gemenges von schwefligsaurem Gas und atmosphärischer Luft durch eine glühende Glasröhre, die Platinschwamm enthielt, das schwefligsaure Gas fast vollständig in Schwefelsäure verwandelt wurde. Als statt des Platins Glasstücke in die Röhre gelegt wurden, bildete sich ebenfalls etwas Schwefelsäure, was selbst dann der Fall war, als das Gas durch eine leere glühende Röhre geleitet wurde; jedoch war im letzteren Falle die Menge höchst unbedeutend. Vermittelst Platinschwamm hat Döbereiner *) ein Gemenge von schwefligsaurem Gas und Sauerstoffgas zu rauchender Schwefelsäure condensirt.

Wasserfreie Schwefelsäure.

Hefs **) hat die von C. G. Gmelin gemachte Bemerkung, dafs man bei der Destillation von gewöhnlicher Schwefelsäure zuletzt zuweilen eine gewisse Menge wasserfreier Säure erhalte, bestätigt gefunden.

Phosphorsäure, ihr Wassergehalt.

Bekanntlich ist es bis jetzt noch nicht geglückt, die Phosphorsäure mit einem bestimmten Wassergehalt zu bekommen. Brandes ***) hat nun den

*) Poggend. Annal. XXIV. 609.
**) A. a. O. pag. 652.
***) Annalen der Pharmacie, III. 330.

Wassergehalt von den Krystallen untersucht, die sich bei niedriger Temperatur in einer concentrirten Auflösung von Phosphorsäure bilden. Er nahm hierzu 2,745 Grm. solcher Krystalle, übersättigte sie mit einem grofsen Ueberschufs von Ammoniak, und erhielt durch Fällung mit Chlorcalcium 4,337 Grm. phosphorsauren Kalk. Da Brandes unrichtigerweise diesen Niederschlag für $\dot{C}a^{3}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$ hielt, so berechnete er auch ein fehlerhaftes Resultat daraus, welches die Formel $\dot{H}^{3}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$ gibt. Es ist aber bekannt, dafs Ammoniak den phosphorsauren Kalk nie weiter als bis zur Bildung eines Salzes zersetzt, dessen Zusammensetzung durch $\dot{C}a^{8}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}{}^{3}$ ausgedrückt werden kann, oder desselben, welches in den Knochen enthalten ist. Dieses Salz enthält 48,45 p. c. Phosphorsäure. Berechnet man hiernach Brandes's Versuch, so bestehen die Krystalle aus 76,549 p. c. Phosphorsäure und 24,451 p. c. Wasser, was nahe mit dem Verhältnifs übereinkommt, dafs die Säure 2 Mal so viel Sauerstoff als das Wasser enthält, $=\dot{H}^{5}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}{}^{2}$.

Kohlensäure, Messung ihrer Menge in der Luft.

Es ist im Allgemeinen schwierig, mit einiger Genauigkeit den Kohlensäuregehalt der Luft zu bestimmen; denn er ist so gering, dafs er, selbst bei Anwendung von gröfseren Gefäfsen, in der quantitativen Bestimmung ein Minimum bleibt. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, hat Brunner *) einen Apparat angewendet, der sich auf dasselbe Prinzip gründet, wie der, den er zur Bestimmung des Wassergehaltes der Luft angewendet hat (Jahresb. 1832, p. 67.). Es ist ein mit Wasser gefülltes Gefäfs von bekanntem Raum-Inhalt, aus dem man das Wasser aus-

*) Poggend. Annal. XXIV. 569.

ausfliefsen läfst, während man die hineintretende Luft vorher durch Kalkhydrat gehen läfst. Die Anwendung dieser Methode hat indessen keine andere Resultate gegeben, als wie sie schon von Th. de Saussure erhalten worden sind.

Wasserstoffsäuren. Jodwasserstoffsäure u. Phosphorwasserstoff.

Rose *) hat die krystallisirte Verbindung zwischen Jodwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoff analysirt, und sie aus 79 Th. Jodwasserstoffsäure und 21 Th. Phosphorwasserstoff zusammengesetzt gefunden, was einem Atom von jedem entspricht, $PH^3 + IH$.

Cyanwasserstoffsäure, Bereitung.

Geiger und Hesse **) haben zu zeigen gesucht, dafs die beste Bereitungsart einer zu medicinischem Behuf bestimmten verdünnten Blausäure die sei, dafs man 3 Atomgewichte Schwefelsäure mit 1 Atomgewicht Cyaneisenkalium und der hinreichenden Menge Wassers in einem, aus einer Lösung von Chlorcalcium bestehenden Wasserbade destillirt. Die Säure wird in einer Vorlage aufgefangen, welche Wasser enthält, welches, zu dem in der Retorte angewendeten gerechnet, den Verdünnungsgrad der Blausäure bestimmt. Die Destillation geht zur Trockne. Die erhaltene Säure zersetzt sich nicht von selbst.

Cyanwasserstoffsäure, Umwandlung in Ameisensäure und Ammoniak.

Pelouze ***) hat die Producte untersucht, welche durch Zersetzung der Blausäure, sowohl in Folge der Einwirkung anderer Säuren, als der von Wasser und Salzbasen, hervorgebracht werden. — Eine Lösung von 1 Atom Cyanwasserstoffsäure in 4 At. Wasser hat mit ameisensaurem Ammoniak völlig gleiche elementare Zusammensetzung, wie leicht aus den Formeln zu ersehen ist, $CNH + 4\dot{H}$ für er-

*) Poggend. Annalen, XXIV. 154.
**) Annalen der Pharmacie. III. 318.
***) Annales de Ch. et de Phys. XLVIII. 395.

stere, und $C\overset{..}{H}O^3 + \overset{..}{N}\overset{..}{H}^3 + \dot{H}$ für letzteres. Es liefs sich daraus erwarten, dafs bei der gemeinschaftlichen Einwirkung mit Wasser Säuren Ammoniak hervorbringen und Ameisensäure abscheiden, Alkalien dagegen Ameisensäure bilden und Ammoniak abscheiden würden. In der That, wird concentrirte Blausäure mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure vermischt, so kann man durch Destillation Ameisensäure abscheiden, und die stärkere Säure hat ein Ammoniaksalz gebildet, welches gewöhnlich verursacht, dafs nach einiger Zeit das ganze Gemisch erstarrt. Kocht man eine concentrirte Auflösung von Cyankalium in einer Retorte, so erhält man als Destillat Wasser und Ammoniak, und in der Retorte bleibt ameisensaures Kali zurück; die Masse mufs indessen mehrere Male mit Wasser versetzt und destillirt werden, wenn die Umwandlung in ameisensaures Kali und Ammoniak vollständig werden soll. Bei Ausschlufs der Luft kann Cyankalium ohne Veränderung geglüht werden; wird es aber mit Kalihydrat vermischt und bei gelinder Hitze geschmolzen, so erhält man Ammoniak und ameisensaures Kali, und wird letzteres von einer noch höheren Temperatur zersetzt, so erhält man kohlensaures Kali und Wasserstoffgas. Ameisensaures Ammoniak dagegen läfst sich in Blausäure und Wasser verwandeln. Erhitzt man das krystallisirte Salz in einem kleinen Destillirapparat, in einem Bad von Quecksilber, so findet man, dafs das Salz bei +120° schmilzt, dafs es bei +140° ein wenig Ammoniak verliert, und dafs es zwischen 180° und 200° gänzlich überdestillirt, verwandelt in Cyanwasserstoffsäure und Wasser, wovon letzteres nicht ganz das halbe Gewicht ausmacht.

Gleichzeitig mit Pelouze hat auch Geiger die Bildung von ameisensaurem Kali bei der Verdunstung einer Lösung von Cyankalium beobachtet. Ich werde weiter unten darauf zurückkommen.

Cyanschwefelwasserstoffsäure.

Liebig und Wöhler *) haben den orangefarbenen Körper analysirt, der sich bildet, wenn man Schwefelwasserstoffgas in eine gesättigte Lösung von Cyangas in Alkohol leitet. Nach ihrer Analyse besteht er aus Schwefel 50,04, Cyan 41,11, Wasserstoff 3,54, Sauerstoff 5,31, was sich auf 6 At. Cyan, 6 At. Schwefelwasserstoff und 1 At. Wasser, oder auf 6. At. Schwefelcyan, 12 At. Wasserstoff und 1 At. Wasser reducirt. Bekanntlich läfst er sich mit Kali verbinden, und aus dieser Verbindung durch Säuren wieder unzersetzt abscheiden.

Metalle. Die Oxyde einiger Metalle krystallisirt zu erhalten.

Becquerel **) hat eine Methode beschrieben, Metalloxyde krystallisirt zu erhalten, die Aufmerksamkeit verdient. Sie gründet sich auf die Eigenschaft des Kalihydrats, im Schmelzen verschiedene Oxyde aufzulösen und sich alsdann zu Superoxyd zu oxydiren; beim Erkalten schiefst ein Theil des aufgelösten Oxyds in Krystallen an. Wird alsdann Wasser aufgegossen, so löst sich das Kali unter Entwickelung von Sauerstoffgas und mit Zurücklassung des Oxyds auf, von welchem letzteren ein grofser Theil unkrystallisirt sein kann, woraus sich aber die Krystalle leicht auslesen lassen. Nach Becquerel ist hierzu nur durch Alkohol gereinigtes Kalihydrat anwendbar; nimmt man gewöhnliches, d. h. solches, welches schwefelsaures und kohlensaures Kali enthält, so bekommt man kaum Spuren von Krystallen. Das Schmelzen geschieht in einem Silbertiegel.

*) Poggend. Annalen, XXIV. 167.
**) Annales de Ch. et de Ph. LI. 101.

Am besten gelingt die Krystallisation mit Kupferoxyd, Bleioxyd, Kobaltoxyd und Zinkoxyd. Mit Nickel- und mit Eisenoxyd gelingt es nicht, wiewohl diese Oxyde beim Schmelzen aufgelöst werden. Auch geht es nicht mit den Oxyden solcher Metalle, die Säuren bilden, wie z. B. Mangan.

Kupferoxyd. Um Kupferoxyd krystallisirt zu erhalten, schmilzt man 1 Th. davon mit 4 bis 6 Th. Kalihydrat, und erhitzt das Gemische einige Minuten lang bis zum anfangenden Glühen, worauf man den Tiegel erkalten läfst. Je langsamer letzteres geschieht, um so gröfser werden die Krystalle, so dafs man sie selbst einige Millimeter lang erhalten kann. Sie sind regelmäfsige Tetraëder und von lebhaftem Metallglanz. — Ich kann hier bemerken, dafs mir Wöhler vor mehreren Jahren dunkelblaue, metallisch-glänzende Krystalle von Schwefelkupfer, CuS^2, schickte, die er auf analoge Art durch Schmelzen von Schwefelleber mit Kupferoxyd (oder Kupferfeilspähnen?) erhalten hatte. Es ist mir nicht bekannt, dafs er darüber etwas publicirt habe. — Ob in diesen Fällen die Form der Krystalle dem reinen Oxyd oder reinen Schwefelmetall angehöre, kann nur durch Vergleichung mit Krystallen der unzweifelhaft reinen Substanz entschieden werden; denn es wäre denkbar, dafs das Oxyd mit dem Alkali eine Verbindung bildete, aus welcher letzteres, ohne sichtbare Veränderung des äufseren Ansehens der Krystalle, durch Wasser ausziehbar wäre *). Durch zu starkes, und

Kupferoxydul.

*) Diese Ansicht möchte wenigstens für das hier erwähnte, krystallisirte Schwefelkupfer die richtige sein; denn diese Krystalle schienen Schwefelkalium so gebunden zu enthalten, dafs es nicht einmal durch Wasser ausziehbar war. Nachdem sie mit Wasser abgewaschen waren, bewirkte darauf gegossene

besonders anhaltendes Glühen wird das Kupferoxyd zu Oxydul reducirt, welches man dabei in kleineren und ziegelrothen Krystallen erhält.

Bleioxyd. Bleioxyd, statt des Kupferoxyds angewendet, gibt quadratische Tafeln und kleine Würfel, die gewöhnliche Form dieses Oxyds, wenn nicht die Hitze zu lange fortgesetzt wird. Im entgegengesetzten Fall erhält man braunes Superoxyd, krystallisirt in sechsseitigen Tafeln von brauner Farbe und mit gelblichem Reflex.

Kobaltoxyd u. Zinkoxyd. Das Kobaltsuperoxyd erhält man in quadratischen Tafeln, und das Zinkoxyd in schmutzig gelben Nadeln.

Darstellung von Phosphormetallen. Phosphorkupfer. H. Rose *) hat seine Untersuchungen über die Wirkung des Phosphorwasserstoffgases auf die Lösungen von Metallsalzen erneuert, worüber Buff (Jahresb. 1831, p. 63. und 116.) und Landgrebe (Jahresb. 1830, p. 102., 1831, p. 112., und 1832, p. 139.) eine andere Meinung ausgesprochen hatten. Die Schlufsresultate, zu denen er gelangt ist, sind folgende: Salpetersaures Silberoxyd wird in der Art zersetzt, dafs sowohl der Phosphor als der Wasserstoff auf Kosten des Silberoxyds oxydirt werden, und dafs das dabei erhaltene Silber völlig frei ist von jeder Phosphorverbindung. Aber in Betreff des Niederschlages, der durch Fällung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Phosphorwasserstoffgas erhalten wird, so findet Rose, dafs er seine eignen Angaben zu berichtigen habe. Dieser Niederschlag ist schwarz und wird beim Erhitzen, selbst wenn jede Oxyda-

---

Salzsäure eine starke, aber nur momentane Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, ohne dafs sie dabei im Mindesten ihr Ansehen und ihren Glanz veränderten. W.

*) Poggend. Annalen, XXIV. 318.

tion des Phosphors verhindert ist, roth wie reines metallisches Kupfer; er hat keine Aehnlichkeit mit den auf andere Weise gebildeten Phosphorverbindungen. Vor dem Löthrohre verhält er sich wie reines Kupfer, ohne die bei den Phosphormetallen gewöhnliche, eigenthümliche Färbung der Flamme zu zeigen. Darum hielt Rose diesen Niederschlag früher bloſs für fein vertheiltes Kupfer, welches beim Erhitzen zusammensintere und sein gewöhnliches Ansehen bekäme. Bei der neuen Untersuchung dagegen ergab es sich, daſs er ein wirkliches Phosphorkupfer war. Dasselbe hat folgende Eigenschaften: es ist schwarz, wird aber bei ganz gelindem Erhitzen metallglänzend und kupferroth; von Salzsäure wird es nicht aufgelöst; concentrirte Schwefelsäure löst es mit Entwickelung von schwefliger Säure auf. Von Salpetersäure wird es, besonders in der Wärme, leicht aufgelöst. Nach der Analyse besteht es aus 3 At. Kupfer und 2 At. Phosphor, $Cu^3 P^2$; es enthielt aber stets etwas überschüssiges Kupfer, so daſs statt 75,16 p. c. Kupfer, die der Rechnung nach erhalten werden muſsten, 75¾ bis 77 p. c. erhalten wurden, während sich, der Angabe von Buff entgegen, in der Flüssigkeit, woraus es gefällt war, stets eine entsprechende Menge in Phosphorsäure verwandelten Phosphors fand. Wurde zur Zersetzung des Kupfersalzes selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, welches oft viel abgedunsteten Phosphor enthält, angewendet, so enthielt der Niederschlag noch mehr überschüssiges Kupfer (gegen 80 p. c.) und die Flüssigkeit in demselben Verhältniſs mehr Phosphorsäure. Schon früher hat Rose ein ganz gleich zusammengesetztes Phosphorkupfer beschrieben, welches erhalten wird, wenn man Kupferchlorid in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas erhitzt. Es

hat eine graue Metallfarbe, welche es in der strengsten Hitze nicht verändert, und färbt vor'm Löthrohr die Flamme grün. Es sind diefs also zwei isomerische Verbindungen, neue Beispiele von der Neigung des Phosphors, ähnliche entsprechende Verbindungen wie die beiden Phosphorsäuren hervorzubringen. Aufserdem hat Rose früher noch ein anderes Phosphorkupfer beschrieben, nämlich $Cu^3 P$, welches durch Zersetzung von Kupferchlorür mit Phosphorwasserstoffgas entsteht. In dieses wird alles übrige Phosphorkupfer verwandelt, wenn es so lange in einem Strom von Wasserstoffgas weifs geglüht wird, als dieser noch Phosphor mit sich wegführt; die Verbindung schmilzt dabei zu einem grauen Metallklumpen. Noch ein anderes Phosphorkupfer wurde erhalten, als phosphorsaures Kupferoxyd, $Cu^2 \dddot{P}$, über der Spirituslampe in einer Glaskugel so lange in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht wurde, als sich noch Wasser bildete. Die Masse wurde zuerst gelblich, aber zuletzt schwarzgrau und krystallisirt. Es enthielt, entsprechend der Zusammensetzung des Salzes, eine gleiche Atomenanzahl von jedem Element, $Cu P$.

Eine Lösung eines Bleisalzes wird nur langsam von Phosphorwasserstoffgas gefällt; der Niederschlag ist braun, und wird vor der Löthrohrflamme, ohne Phosphor-Verlust, in das krystallisirte basische Salz verwandelt. Chlorblei, in Phosphorwasserstoffgas erhitzt, gibt Phosphor, Salzsäure und Blei. Phosphorblei.

Ein Strom von Phosphorwasserstoffgas, durch eine Lösung von Zinnchlorid geleitet, fällt dieselbe nicht. Läfst man aber das wasserfreie Chlorid Phosphorwasserstoffgas absorbiren (wovon weiter unten), und behandelt dann diese Verbindung mit Wasser, so lösen sich Zinnchlorür und Salzsäure in der Flüs- Phosphorzinn.

sigkeit auf, und es scheidet sich ein gelbes Phosphorzinn ab. Das Zinn hat wenig Verwandtschaft zum Phosphor. Wird die gelbe Verbindung in Wasserstoffgas erhitzt, so dunstet der Phosphor ab und das Zinn bleibt geschmolzen zurück. Es enthielt 55½ p. c. Zinn, $= Sn P^2$. Wird das niedrigste Schwefelzinn in Phosphorwasserstoffgas erhitzt, so erhält man reducirtes Zinn, Phosphor und Schwefelwasserstoffgas.

Phosphorkobalt. Wird Chlorkobalt in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas erhitzt, so findet die gegenseitige Zersetzung leicht statt, und man erhält eine graue, in Salzsäure unlösliche, in Salpetersäure leicht lösliche Verbindung, die $Co^3 P^2$ ist. Wird dagegen basisches phosphorsaures Kobaltoxyd *), $\dot{C}o^3 \ddot{\ddot{P}}$, in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt, so bildet sich mit großer Leichtigkeit Phosphorkobalt, welches schwarz, pulverförmig ist, vor dem Löthrohr keine Phosphorflamme gibt, und dieselbe Zusammensetzung hat.

Phosphornickel. Phosphornickel wird auf beiden Wegen, wie das Phosphorkobalt, erhalten, dem es im Aeußeren völlig gleich ist.

Phosphoreisen. Phosphoreisen bildete sich mit besonderer Leichtigkeit, als ein ganz reiner Schwefelkies in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas erhitzt wurde, bei einer Temperatur, die für sich noch keinen Schwefel aus dem Kies ausgetrieben haben würde. Dieses Phosphoreisen war pulverförmig, in Salzsäure un-

*) Nach Rose soll sich dieses Salz bilden, wenn Chlorkobalt mit einer Auflösung von neutralem phosphorsauren Natron gefällt wird; er führt aber nicht an, untersucht zu haben, daß dem so ist, oder ob die ungleichen isomerischen Modificationen auch hier, wie beim Silbersalz, auf die Neutralität des Niederschlags Einfluß haben.

löslich, aber löslich in Salpetersäure und Königswasser. Es war Fe^3P^2, vielleicht eine Verbindung von zweien, oder $FeP + FeP^3$.

Phosphorchrom.

Beim Erhitzen von wasserfreiem Chlorchrom in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas wurde Salzsäure und Phosphorchrom erhalten. Die Temperatur mufste aber hier höher sein, als bei den vorhergehenden, weshalb sich in Folge der Zersetzung von überschüssigem Gas etwas freier Phosphor absetzt. Das so erhaltene Phosphorchrom ist schwarz, färbt die Löthrohrflamme, ist unlöslich in Salzsäure, und fast auch unlöslich in Salpetersäure und Königswasser. Es besteht aus einer gleichen Atomen-Anzahl, CrP.

Phosphor-Zink und -Mangan.

Von Chlorzink und Chlormangan, wenn man sie in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas erhitzt, erhält man ebenfalls, wiewohl sehr schwer, die Phosphorverbindungen dieser Metalle; sie sind pulverförmig, schwarz, etwas metallisch-glänzend, unlöslich in Salzsäure, und geben vor dem Löthrohr eine von Phosphor gefärbte Flamme.

Phosphorquecksilber.

Wird Quecksilberchlorid in Phosphorwasserstoffgas erhitzt, so entwickelt sich eine Menge Salzsäure, und man erhält ein rothgelbes Sublimat, welches Phosphorquecksilber ist. Wird dieses nachher für sich rasch erhitzt, so entweicht Phosphor und es bleibt Quecksilber zurück.

Schwefelwismuth und Schwefelantimon, in Phosphorwasserstoffgas erhitzt, werden zu Metall reducirt. Das Antimon destillirt dabei, in dem Maafse als es frei wird, bei einer weit unter seinem gewöhnlichen Kochpunkt liegenden Hitze ab.

Alkali- und

Liebig *) hat gezeigt, dafs, wenn man bei der

*) Poggend. Annalen, XXIV. 306.

Erden-Metalle.
Kali, Kausticirung.

Bereitung von kaustischem Kali zu wenig Wasser nimmt, z. B. 4 Th. Wasser auf 1 Th. kohlensaures Kali, diese Lösung nicht kaustisch wird, so lange man sie auch mit Kalkhydrat kochen mag, und dafs umgekehrt eine concentrirte Lösung von Kalihydrat durch Kochen mit kohlensaurem Kalk kohlensauer wird. 10 Th. Wasser auf 1 Th. kohlensaures Kali ist das beste Verhältnifs.

Schwefelkalium mit Phosphorwasserstoff.

Rose *) leitete Phosphorwasserstoffgas über das Schwefelkalium, welches entsteht, wenn schwefelsaures Kali bei erhöhter Temperatur durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird. Es bildete sich Schwefelwasserstoffgas, während Phosphor aufgenommen wurde. Das Schwefelkalium war zuletzt in eine weifse, ungeschmolzene Salzmasse verwandelt. Sie löste sich im Wasser, wobei sich Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure bildeten. Diese Substanz enthielt zwischen 41¼ und 43 p. c. Kalium, und zwischen 41,6 und 45 p. c. Schwefel. Aus diesen Zahlen schliefst Rose, dafs sie ein Schwefelsalz vom Phosphor sei. Sie nähern sich sehr dem Verhältnifs von 2 At. Kalium, 5 At. Schwefel und 1 At. Phosphor, $\overset{\prime}{K}{}^2\overset{\prime\prime\prime}{P}$; aber schwerlich möchte hier eine andere Zusammensetzung als $KP + KS^5$, oder 1 At. Phosphorkalium und 1 At. gewöhnlicher Kaliumhepar zu vermuthen sein, was noch ferner bestärkt wird durch die Eigenschaft der Verbindung, beim Auflösen in Wasser Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff zu bilden, eine Eigenschaft, die einem Schwefelsalz vom Phosphor nicht zukommen kann, wohl aber dem Phosphorkalium.

Schwefelna-

Nach einer Analyse von Boudet **) besteht

*) Poggend, Annalen, XXIV. 313.
**) Journ. de Pharm. XVIII. 62,

das krystallisirte Schwefelnatrium aus 32,825 Schwefelnatrium und 67,175 Wasser, oder Na$\dot{H}^9$. Im luftleeren Raum über Schwefelsäure verliert es 4 Atome Wasser, aber nicht mehr, wie lange man auch das Trocknen fortsetzen mag.

trium mit Krystallwasser.

Bariumsuperoxyd.

Liebig und Wöhler *) haben eine neue Bereitungsart des Hydrats vom Bariumsuperoxyd angegeben. Man erhitzt kaustische Baryterde in einem Platintiegel bis kaum zum Glühen, und streut alsdann in kleinen Antheilen chlorsaures Kali darauf. Die Erde oxydirt sich alsdann unter Feuererscheinung auf Kosten des Salzes. Nach dem Erkalten zieht man das Chlorkalium mit Wasser aus. Es bleibt das Superoxydhydrat zurück, welches sich an der Luft, aber nicht in der Wärme trocknen läfst. Nach einer approximativen Analyse enthält es 6 Atome Wasser.

Beryllerde, ihre Zusammensetzung.

v. Kobell **) hat gefunden, dafs die Beryllerde nicht von kohlensaurem Kalk gefällt wird; er nimmt an, dafs alle Oxyde, die 3 Atome Sauerstoff enthalten, die Eigenschaft haben gefällt zu werden, dafs dagegen diejenigen, die nur 1 Atom enthalten, nicht gefällt werden. Bisher nahm man an, die Beryllerde bestehe aus 2 At. Radical und 3 At. Sauerstoff, aus dem Grunde, weil sie der Thonerde, welche diese Zusammensetzung hat, in ihren Verbindungs-Verhältnissen mit der Kieselerde folgt, die für eine Basis mit 1 At. Sauerstoff weniger gewöhnlich sind, wie z. B. der relative Sauerstoffgehalt = 1 : 4. Inzwischen da diese Verhältnisse zu mehr als blofsen Vermuthungen unzureichend sind, so ist es nützlich, alle

*) Poggend. Annalen, XXIV. 172.

**) Neues Jahrb. der Ch. u. Phys. IV, 191.

Umstände zu sammeln, aus denen ein mehr sicheres Endresultat gezogen werden kann.

Thonerde-Hydrat.

v. Bonsdorff*) gibt folgende interessante Darstellung des Thonerdehydrats an: Man löst frisch gefälltes und ausgewaschenes Thonerdehydrat in einer Lösung von kaustischem Kali auf und filtrirt, wenn nach starkem Umschütteln ein Theil der zugesetzten Thonerde ungelöst bleibt, die Auflösung sogleich in eine andere Flasche, die man verkorkt und hinstellt. Nach einigen Tagen fängt das Thonerdehydrat sich auf den Wänden des Gefäfses als eine krystallinische Kruste abzusetzen an; erst nach 3 Wochen hat sie die gröfste Dicke erlangt. In einem offenen, aber bedeckten Gefäfs erhält man mehr als in einem verkorkten; aber das Abgesetzte wird dann nicht so deutlich krystallisirt, sondern bildet warzenförmige Gestalten, ähnlich dem unter dem Namen Gibbsit bekannten fossilen Hydrat. Nach Abgiefsung der Flüssigkeit kann man das Hydrat mit Wasser abwaschen, und nach dem Trocknen vom Glase ablösen. Die Krystalle sind zu klein, um der Form nach bestimmbar zu sein, zeigen aber deutlich pyramidale Endspitzen. Sie sind weifs, nur wenig durchscheinend. Bei +100° verlieren sie nichts an Gewicht, aber beim Glühen geben sie, ohne Formveränderung, 0,3465 Wasser. Sie bestehen also aus $\ddot{A}l\dot{H}^3$. Die Thonerde befindet sich in diesem Hydrat in einer schwerer löslichen Modification, als in dem gewöhnlichen gallertartigen Hydrat, und von Säuren wird es nur unter den Bedingungen, wie geglühte Thonerde, aufgelöst. Wahrscheinlich ist die Ursache der Absetzung aus der Auflösung die, dafs

*) Privatim mitgetheilt.

es aus der löslichen in die schwerlösliche isomerische Modification übergeht.

Electronegative Metalle. Arsenige Säure ist dimorph.

Wöhler*) hat gezeigt, dafs die arsenige Säure die Eigenschaft besitzt, dimorph zu sein, d. h. in zwei mit einander nicht vereinbaren Formen zu krystallisiren. Er hat eine krystallisirte arsenige Säure beschrieben, die sich in einem Kobalt-Röstofen sublimirt hatte, und deren Krystallform nicht auf eine Form des regulären Systems zurückführbar war, wozu bekanntlich die gewöhnliche octaëdrisch krystallisirte Säure gehört. Ihre Krystalle, meist eine Linie lang, waren farblose, durchsichtige, sechsseitige Tafeln, und besafsen einen ausgezeichneten Perlmutterglanz, der ihnen, bei ihrer dünnen tafelförmigen Gestalt, ganz das Ansehen von dünnen Stilbit-Krystallen gab. Sie waren, wie Gyps, biegsam, und nach der Richtung ihrer Hauptfläche leicht spaltbar. Sie hatten im Uebrigen alle Eigenschaften der arsenigen Säure, und gaben bei der Sublimation Octaëder, ohne dafs es glückte, sie wieder in der vorigen, zum prismatischen System gehörenden Form zu erhalten. Nach einer von Mitscherlich gemachten Messung ist diese neue Form isomorph mit der des Antimonoxyds, wodurch der in der Mineralogie längst bekannte Umstand erklärt wird, dafs sich Antimon und Arsenik sehr oft Atom für Atom einander ersetzen, ohne Veränderung der Form der Verbindungen. Auf der anderen Seite zeigt Wöhler, dafs auch das Antimonoxyd in zweierlei Formen krystallisiren könne. Läfst man vollkommen arsenikfreies Antimon an der Luft verbrennen, so dafs das sich bildende, bei dieser Temperatur flüchtige Oxyd sich um das verbrennende Metall krystallisirt absetzen

Antimonoxyd, ebenfalls dimorph.

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 201.

kann, so findet man auf den längeren prismatischen Krystallen kleine, glänzende, reguläre Octaëder, die ebenfalls dasselbe Oxyd sind.

Antimon von Arsenik zu befreien.

Ich erwähnte im vorigen Jahresbericht, p. 98., der Angabe von Herberger und Buchner, daſs die Antimondämpfe, ähnlich dem Arsenik, knoblauchartig riechen sollen, was ich nicht bestätigt fand. Auch andere Chemiker sind nun darin übereinstimmend, und es sind nun von Pfaff *), Martius **) und Wöhler ***) Methoden angegeben worden, um das Antimon vollkommen arsenikfrei zu erhalten. Sie gehen alle darauf hinaus, das Antimon in oxydirtem Zustande auf trocknem Wege mit kohlensaurem Alkali zu behandeln, wodurch die arsenige Säure vollkommen ausgezogen wird, und Antimonoxyd oder antimonige Säure in Gestalt einer in kaltem Wasser unlöslichen Verbindung mit Kali zurückbleibt, die man alsdann durch Schmelzen mit schwarzem Fluſs oder mit kohlensaurem Kali und Oel oder Kienruſs reducirt. Man erhält einen Regulus von Antimon, welcher beim Verbrennen im Geringsten nicht mehr nach Arsenik riecht. Die wohlfeilste Methode besteht darin, daſs man entweder Schwefelantimon mit hinreichend viel Salpeter und einem Zusatz von kohlensaurem Kali detonirt, oder daſs man Schwefelantimon röstet, alsdann mit Pottasche schmilzt, und in beiden Fällen nachher die Masse mit Wasser auslaugt.

Tellur, sein Atomgewicht u. spec. Gew.

Bei Fortsetzung der ausführlichen Arbeit über das Tellur, die ich im vorigen Jahresbericht, p. 101.,

*) Pharm. Centralblatt, III. 665.

**) Kastner's Archiv für Chemie u. Meteorologie, VI. 253.

***) Tidskrift för Läkare och Pharmaceuter, Dec. 1832. p. 40., und Poggend. Annalen, XXVII. 628.

ankündigte, und wo ich daraus das, was seine Darstellung und Reinigung betrifft, mittheilte, haben sich bisher unbekannt gewesene Verhältnisse bei diesem Metall herausgestellt. Einen Theil davon habe ich in einer Abhandlung beschrieben, die der königl. Akademie in ihrer Versammlung am 12. Sept. 1832 mitgetheilt wurde *).

Was das specifische Gewicht dieses Metalles betrifft, so habe ich es höher gefunden, als irgend einer meiner Vorgänger. Der Grund hiervon ist, dafs das Tellur sich beim Erkalten sehr stark zusammenzieht, und dafs, bei schneller Erkaltung, die Oberfläche stark genug bleibt, den atmosphärischen Druck zu ertragen; dadurch bilden sich inwendig an mehren Stellen luftleere Höhlungen, welche erst an den Tag kommen, wenn man den Regulus zerschlägt. Diese Eigenschaft hat es mit dem Selen gemein. Läfst man das Metall langsam erkalten, so durchbricht die Luft gewöhnlich die obere Fläche, und man erhält eine grofse Höhlung in der Mitte, ringsum welche man Theile ohne Höhlungen abbrechen kann. Die Mittelzahl aus fünf Wägungen, von deren Resultaten das kleinste 6,2324 und das gröfste 6,2578 war, betrug 6,2445. Indefs ist wahrscheinlich das höchste Resultat das richtigste.

Als zu der Bestimmung, wie viel Sauerstoff diefs Metall bei Auflösung in Salpetersäure aufnehme, reines Tellur angewandt wurde, ergab sich bei drei Versuchen das Atomgewicht =801,74, 801,786 und

---

*) Dieser Aufsatz findet sich nicht in den Abhandlungen der Akademie für 1832, worin schon nicht weniger als fünf Abhandlungen chemischen Inhalts aufgenommen waren, und also für Abhandlungen aus anderen Wissenschaften Raum gelassen werden mufste.

802,838, wovon die Mittelzahl = 802,121 nur wenig abweicht von 806,42, dem Resultat eines älteren Versuchs, welchen ich aus Mangel an Material nicht wiederholen konnte, und welcher abweichender ausfallen mufste, da die Methoden zur Reinigung des Tellurs damals weniger gut als jetzt bekannt waren.

Bei diesen Versuchen zeigte sich, dafs das Tellur zwei Oxydationsgrade hat, *tellurige Säure*, oder das zuvor bekannte Telluroxyd, und *Tellursäure*.

Tellurige Säure.

Die *tellurige Säure* zeichnet sich durch die Eigenschaft aus, zwei isomerische Modificationen anzunehmen, von denen die eine unter dem Einflufs einer schwach erhöhten Temperatur entsteht, die andere aber durch Einwirkung von Alkalien auf die erstere gebildet wird. Die erstere werden wir die Modification *A*, und die letztere die Modification *B* nennen *).

Die Modification *B* bildet sich, wenn man Tellur in Salpetersäure löst, und sie findet sich in dieser Lösung so lange, als dieselbe die Eigenschaft besitzt, vom Wasser gefällt zu werden. Was niederfällt, ist die tellurige Säure *B*; nach einer kürzeren oder längeren Zeit, besonders wenn man die Lösung erwärmt, setzt sich eine Krystallrinde ab, welche die Modification *A* ist; nun fällt Wasser keine Säure mehr. Das Abgesetzte ist sehr schwerlöslich in Salpetersäure; denn, wenn man die Säure abgiefst und eindunstet, so findet man sehr wenig darin gelöst.

*) Ich ziehe diefs dem Gebrauche eigener Namen vor, auch dem von mir vorgeschlagenen Beisatz *para* zu dem einen Namen, und bezeichne die in Rede stehenden Modificationen, bis die Lehre von der Isomerie eine gröfsere Entwickelung erreicht, blofs mit den Buchstaben *A* und *B*.

lösf. Die abgesetzte tellurige Säure enthält kein Wasser und keine Salpetersäure, mit Ausnahme einer geringen, in die Krystallkörner mechanisch eingeschlossenen Menge. Sie kann in einem bedeckten Tiegel ohne bemerkenswerthen Verlust geschmolzen werden. Geschmolzen, ist sie durchsichtig, dunkelgelb; nach dem Erkalten weifs und krystallinisch. Sie erhitzt sich während des Anschiefsens. Anfangs schmeckt sie nicht, hinterher aber metallisch. Auf feuchtes Lackmuspapier gelegt, röthet sie dasselbe erst nach langer Berührung.

Die Modification *B* erhält man, wenn man tellurige Säure mit kohlensaurem Alkali zusammenschmilzt, oder in kaustischem Alkali löst und durch Salpetersäure fällt, bis diese in sehr geringem Ueberschufs ist. Man erhält das Hydrat der tellurigen Säure in Gestalt eines weifsen, flockigen Niederschlags, welcher auf ein Filtrum gebracht, mit eiskaltem Wasser gewaschen, und an der Luft bei einer nicht 12° C. übersteigenden Temperatur getrocknet werden kann. Sie schmeckt metallisch und löst sich nicht so unbedeutend in Wasser. Sowohl die tellurige Säure als ihre Lösung röthet das Lackmuspapier. Sie löst sich leicht in Säuren, auch in Salpetersäure, ferner in kohlensauren Alkalien, aus denen sie die Kohlensäure treibt, in Ammoniak u. s. w. Hierdurch unterscheidet sie sich von der Modification *A*, auf welche Säuren und Ammoniak keine sichtbare Wirkung ausüben, und welche von kohlensauren Alkalien nur bei fortgesetztem Sieden aufgelöst wird.

Die Modification *B* hat im wasserhaltigen Zustand eine solche Neigung zum Uebergang in den Zustand *A*, dafs sie, sobald die Temperatur auf etwa 20° C. kommt, zu Körnern zusammenfällt, und sich

aus einer Pulpe eine klare Flüssigkeit mit einer geringen Menge körniger Säure am Boden bildet. Versucht man ihre Lösung in der Wärme abzudunsten, so trübt sich die Flüssigkeit von der neugebildeten, viel schwerlöslicheren Modification *A*, und verliert die Eigenschaft, das Lackmuspapier zu röthen.

Die tellurige Säure gibt eigene Salze, von denen ich jedoch bis jetzt nur solche, welche die Modification *B* enthalten, kennen gelernt habe. Ihre Salze bilden sich in mehren Sättigungsstufen, enthalten nämlich ein Atom Base, verbunden mit 1, 2 und 4 Atomen Säure. Die letzteren bilden sich vorzugsweise; die mit alkalischer Basis krystallisiren, und die geschmolzenen Quadritellurite bilden alle ein durchsichtiges Glas, wogegen die anderen, beim Erkalten der geschmolzenen Masse, gewöhnlich ganz ausgezeichnet krystallisiren.

Tellursäure. *Tellursäure.* Das Tellur hat auch eine höhere Säure. Diese bildet sich auf nassem Wege durch Königswasser höchst unvollkommen; allein auf trocknem Wege entsteht sie, wenn tellurige Säure mit Salpeter behandelt wird. Dafs sie nicht schon früher bei Behandlung des Tellurs entdeckt wurde, kommt davon her, dafs das tellursaure Salz, welches dabei gebildet wird, theils eine unerwartete isomerische Modification darstellt, theils, wenn die Temperatur zu hoch steigt, in ein tellurigsaures verwandelt wird.

Die beste Weise, Tellursäure zu erhalten, ist folgende: Man schmilzt kohlensaures Kali und tellurige Säure zu gleichen Theilen zusammen, löst das Salz in Wasser, setzt Kalihydrat, welches mindestens eben so viel, besser noch mehr Kali als das Salz enthält, hinzu, und leitet alsdann Chlorgas in die Lösung, bis die anfängliche Trübung und gefällte

Masse wieder ganz verschwunden sind und sie nach Chlor riecht. Man vermischt die klare Flüssigkeit mit etwas Chlorbarium und filtrirt, wenn ein Niederschlag entstanden ist. Dieser ist schwefelsaurer oder selensaurer Baryt. Nun setzt man Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit ganz neutral oder etwas übersättigt worden ist, und fällt nun den tellursauren Baryt mit Chlorbarium. Der Niederschlag ist im ersten Augenblicke voluminös, wird aber bald körnig und fällt schnell zu Boden. Geschieht diefs nicht, so enthält er tellurigsauren Baryt. Das Salz wird nun gewaschen, in gelinder Wärme getrocknet, und sodann durch Digestion mit einem Viertel seines Gewichts an concentrirter Schwefelsäure, die zuvor mit Wasser verdünnt worden, zersetzt, die Flüssigkeit filtrirt, im Wasserbade dem gröfsten Theile nach verdunstet, und endlich dem freiwilligen Verdunsten ausgesetzt, wobei die Säure in plattgedrückten, sechsseitigen Prismen mit ganz stumpfer, vierseitiger Zuspitzung anschiefst. Bei Ueberschufs an Schwefelsäure schiefst sie am deutlichsten an; die Schwefelsäure kann mit concentrirtem Alkohol fortgenommen werden.

In diesem Zustand enthält die Tellursäure 23,5 Procent Wasser, welche sie nicht bei 100° C. verliert. Ueber diese Temperatur hinaus, jedoch noch weit unterhalb der Glühhitze, verliert sie 15,6 Procent oder zwei Drittel ihres Wassergehalts, ohne dafs deshalb die Krystalle zerfallen.

Nun löst sich die Säure so träge in Wasser, dafs es scheint, sie sei unlöslich; allein bei langer Einwirkung sowohl als beim Kochen löst sie sich allmälig. Das letzte Drittel des Wassers erfordert zu seiner Austreibung eine noch höhere Temperatur, und es bleibt dann ein citrongelbes, in allen Flüs-

sigkeiten unlösliches Pulver, welches Tellursäure in einer isomerischen Modification ist, die ganz der Modification *A* der tellurigen Säure entspricht, sich aber von dieser dadurch unterscheidet, daſs sie eigene Salze gibt, bestimmt verschieden von den Salzen der in Wasser löslichen Säure, welche wir die Modification *B* nennen wollen.

Erhitzt man die Säure noch höher, so zersetzt sie sich, gibt Sauerstoffgas aus, und hinterläſst tellurige Säure als schneeweiſses Pulver.

Wenn man bei dem Versuche, die Modification *A* hervorzubringen, die Hitze so hoch treibt, daſs etwas tellurige Säure gebildet wird, so kann man diese leicht durch starke Salzsäure abscheiden; diese löst die tellurige Säure auf, ohne die Tellursäure anzugreifen, welche sie erst bei höherer Temperatur, noch dazu sehr träge und unter Entwickelung von Chlor, auflöst.

In der Tellursäure nimmt das Metall anderthalb Mal so viel Sauerstoff auf, als in der tellurigen Säure. Dadurch bestätigt es sich abermals, daſs die tellurige Säure aus Einem Atome Radical und zwei Atomen Sauerstoff besteht, und ferner folgt, daſs die Tellursäure drei Atome Sauerstoff enthält, $= \dddot{Te}$ ist. Die krystallisirte Säure ist $= \dddot{Te}\dot{H}^3$, welche sich in einer gewissen Temperatur verwandelt in $\dddot{Te}\dot{H}$. In Hundert besteht die Tellursäure aus 72,78 Tellur und 27,22 Sauerstoff. Sie hat, wie die tellurige Säure, die Neigung, Salze mit 1, 2 und 4 Atomen Säure auf 1 Atom Basis zu geben; und die Salze der Modification *B* gehen bei Erhitzung zuerst in Salze der Modification *A* über, und verwandeln sich dann, unter Sauerstoffentwickelung, in tellurigsaure; doch ist hierzu Glühhitze erforderlich.

Erhitzt man tellurige Säure mit Salpeter bei einer noch nicht bis zum Glühen reichenden, aber so lange als Stickstoffgas fortgeht unterhaltenen Temperatur, und laugt alsdann den Salpeter aus, so bleibt ein citrongelbes Pulver zurück, welches $\mathrm{K}\dddot{\mathrm{Te}}^{4}$ in der Modification *A* ist, und weder von Wasser, noch auf nassem Wege von Säuren oder Alkalien gelöst wird. Erhitzt man das Gemenge stärker, so treibt diefs Salz Säure aus dem überschüssigen Salpeter, und der Rückstand wird meist weifs. Dieser ist nun noch ein *A*-Salz, aber ein mehr mit Base gesättigtes. Es ist dieses Salz, welches man für Telluroxyd in einem, allen Lösemitteln widerstehenden, und nur nach Schmelzung mit Alkali wieder löslichen Zustand ansah. Für sich geschmolzen, läfst es Sauerstoffgas entweichen, und es bleibt ein in Wasser lösliches tellurigsaures Salz zurück. Aber auch die *B*-Salze haben ihre Eigenheiten. Sättigt man zum Beispiel die *B*-Säure mit kohlensaurem Natron und verdunstet, so scheidet sich das Salz als eine zähe, trägflüssige, farblose, durchsichtige Masse am Boden ab. Diefs geschieht auch bei freiwilliger Verdunstung.

Die Darstellung eines niedrigeren Oxydationsgrades als die tellurige Säure, dessen Dasein ich nach dem von H. Rose entdeckten niederen Chlortellur vermuthete, ist mir nicht geglückt.

Die Tellursäure wird nicht sogleich vom Schwefelwasserstoff zersetzt. Sie kann folglich erhalten werden, wenn man tellursaures Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff und Wasser zersetzt; allein wenn man eine schwache Lösung von Tellursäure in Wasser mit Schwefelwasserstoff sättigt und in einer zugepfropften Flasche an einem warmen Ort stehen läfst, so setzt sich *Tellursulfid* ab, welches gewöhnlich die Innenseite des Gefäfses als eine

schwarzgraue, metallisch-glänzende und leicht abzureibende Rinde überzieht.

Darstellung des Tellurs aus Blättererz.

Berthier *) hat folgende Darstellungs-Methoden des Tellurs aus Blättererz vorgeschlagen: 1) Das fein gepulverte Erz wird so lange mit Salzsäure ausgekocht, als sich noch Schwefelwasserstoffgas entwickelt; es bleibt dabei Tellurgold ungelöst zurück. Aus diesem zieht man das Tellur mit Salpetersäure aus, nach deren Verdunstung man es als tellurige Säure erhält. 2) Das zur Gewinnung von Tellur bestimmte Blättererz wird in 3 gleiche Theile getheilt. Der eine davon wird mit 8 Th. Salpeter und 20 Th. wasserfreiem kohlensauren Natron gemengt (mit letzterem wird nur eine Mäfsigung der Verbrennung bezweckt), und die Masse in einem hessischen Tiegel abgebrannt; wenn sie halb geschmolzen ist, ohne sich von entwickeltem Gase weiter aufzublähen, wird sie mit einem eisernen Löffel herausgenommen, nach dem Erkalten gepulvert und mit dem andern Theile von Blättererz und 8 Th. Salpeter vermischt, und in demselben Tiegel erhitzt. Diefs wird noch einmal mit der letzten Portion wiederholt, die alsdann so erhitzt wird, dafs die Masse schmilzt, worauf man den Tiegel erkalten läfst. Unter der Salzmasse findet man einen Regulus, bestehend aus Blei, Gold, Silber und Antimon, der zu gute gemacht wird. Er enthält kaum noch Spuren von Tellur. Die Salzmasse wird gepulvert und ausgelaugt. Die Lösung enthält tellurigsaures Kali, und das Ungelöste ist antimonsaures Bleioxyd, welches man wegwirft. Die Lösung wird mit Schwefelsäure stark übersättigt, und das Tellur im Kochen auf blankes Eisen gefällt. Man erkennt, dafs das Tellur völ-

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 154.

lig ausgefällt sei, wenn eine Probe der Flüssigkeit nicht mehr von Schwefelwasserstoff gebräunt wird.

Titan, ungewöhnlich großes Stück.

Nöggerath *) hat ein ausgezeichnetes Stück Titan-Metall beschrieben, welches sich zu Düren in der Sammlung des Bergmeisters Schulze befindet. Seine Herkunft ist unbekannt; es scheint aus einem Hohofen herzustammen. Es wiegt 6 Unzen, wovon wenigstens 4 Unzen metallisches Titan sind; dieses ist glänzend kupferroth, theils derb, theils mit glänzenden Krystallfacetten. Es scheint ein Theil eines noch größeren Stücks zu sein.

Electropositive Metalle. Gold-Purpur.

Ich habe in den vorhergehenden Jahresberichten eine Menge abweichender Meinungen und Versuche über den Goldpurpur und dessen Zusammensetzung angeführt. Die Meisten sind der Ansicht, daſs er Gold in metallischer Form enthalte. Dieser Meinung ist nun auch Gay-Lussac **) beigetreten. Auf Veranlassung der Versuche von Marcadieu (Jahresb. 1829, p. 117.) hat er ebenfalls einen ähnlichen angestellt. Er schmolz 1,5 Grm. Silber, 0,200 Grm. Gold und 0,3505 Grm. Zinn unter einer Bedeckung von Borax zusammen. Bei Behandlung des so erhaltenen Regulus mit Salpetersäure blieben 0,701 Grm. eines dunkel purpurfarbenen Pulvers zurück, welches im Glühen zu 0,648 Grm. reducirt wurde und dabei nur Wasser gab. Bei der Annahme, daſs der erhaltene Purpur alles angewandte Zinn in Form von Oxyd enthielte, verbunden mit einer Quantität Wassers, dessen Sauerstoff halb so viel als der des Zinnoxyds betrüge, und alles Gold in metallischem Zustande, müſste der erhaltene Purpur 0,6994 wiegen. Auch mit anderen relativen Propor-

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. V. 385.

**) Annales de Ch. et de Ph. V. 385.

tionen von Gold und Zinn bekam Gay-Lussac Resultate, die mit dem vorhergehenden übereinzustimmen schienen, dafs nämlich das Gold im Purpur in metallischem Zustand, und verbunden mit variirenden Mengen von Zinnoxydhydrat, enthalten sei. Diese Arten von Purpur haben nicht die Durchsichtigkeit des auf gewöhnlichem Wege bereiteten Purpurs, auch nicht seine Löslichkeit in kaustischem Ammoniak. Diesen Umstand schreibt Gay-Lussac der stärkeren Aggregation ihrer Theilchen zu. Seine Erklärung lautet: Der Purpur ist eine wirkliche *chemische Verbindung von metallischem Gold mit Zinnoxydhydrat, oder es findet wenigstens zwischen dem Gold und dem Zinnoxyd une cohérence intime sans diffusion statt,* wie es mit vielen anderen Niederschlägen der Fall ist. — Die Behauptung, dafs das Gold in metallischem Zustand darin enthalten sei, gründet sich natürlicherweise auf den Umstand, dafs das Gold nicht von Salpetersäure oxydirt wird. Wiewohl diefs für Gold, wie für Platin, im Allgemeinen gilt, so sind doch bei letzterem Fälle bekannt, wo durch die Verwandtschaft desselben zu dem Oxyd eines anderen Metalls die Oxydation des ersteren durch Salpetersäure bestimmt wird. Dasselbe kann auch mit Gold der Fall sein. Die von Gay-Lussac angeführte Thatsache bringt uns also um keinen Schritt weiter als wir waren.

Gleichzeitig hat auch Fuchs *) Ideen über die Zusammensetzung des Goldpurpurs mitgetheilt. Derselbe hat ein weiter unten beschriebenes Sesquioxyd vom Zinn entdeckt, welches aus 2 At. Zinn und 3 At. Sauerstoff besteht. Wenn dieses Oxyd oder des-

*) Kastner's Archiv, V. 373., auch im N. Jahrb. d. Ch. u. Phys. V. 267.

sen entsprechendes Chlorid zur Bereitung des Purpurs angewendet wird, so erhält man diesen sogleich sehr schön ohne vorhergehendes Probiren. Ich werde Fuchs's eigene Worte anführen: „Mit Goldauflösung gibt die Lösung des Zinnsesquichlorids einen so schönen Purpur, wie ich ihn noch nie erhalten habe. Denselben Purpur erhält man auch, wenn man unmittelbar das nasse Sesquioxyd damit übergiefst und umrührt; läfst man aber das Gemische eine Zeit lang stehen, so zersetzt sich der Purpur wieder gröfstentheils, zumal wenn die Goldauflösung nicht sehr verdünnt war, indem er sich theils völlig metallisch reducirt, theils sich mit Zinnoxyd in der vorhandenen freien Salzsäure *wieder auflöst*. — Dieses Verhalten des Zinnsesquioxyds zur Goldauflösung möchte zu folgender Erklärung der Bildung und chemischen Constitution des Goldpurpurs berechtigen: wenn Goldoxyd und Zinnsesquioxyd mit einander in Berührung kommen, so bildet sich dadurch, dafs sich ein Aequivalent Sauerstoff mit dem Sesquioxyd verbindet, auf der einen Seite Zinnoxyd oder Zinnsäure, und auf der anderen rothes Goldoxyd, und indem sich beide mit einander vereinigen, entsteht Goldpurpur, der also nichts Anderes ist, als zinnsaures, rothes Goldoxyd." So weit Fuchs. Versinnlichen wir uns diese Erklärung mit Zeichen, so bekommen wir von einem Atom $\dddot{Sn}$ und einem Atom $\dddot{Au}$, indem letzteres an ersteres ein Atom Sauerstoff abtritt, 2 Atome $\ddot{Sn}$ (oder wenn man will ein Atom $\ddddot{Sn}$) und 2 At. $\dot{Au}$ (oder 1 Atom $\ddot{Au}$), und daraus entsteht $\dot{Au}\ddot{Sn}$. Diese Erklärung ist höchst einfach; dafs sie aber ganz unrichtig sei, ist daraus zu ersehen, dafs nach dieser Ansicht beim Glühen des Purpurs, wobei das Gold stets aus der Verbin-

dung tritt und metallisches Aussehen annimmt, ein Atom Sauerstoffgas weggehen müſste, was doch nicht der Fall ist.

Platin, dessen Schweiſsbarkeit.

Bekanntlich beruht die Möglichkeit, das Platin in einer zusammenhängenden Masse zu erhalten, auf seiner Schweiſsbarkeit, einer Eigenschaft, die es selbst bei gewöhnlicher Lufttemperatur besitzt, wenn es sich in fein zertheiltem Zustande befindet. Es ist bekannt, daſs man sein Pulver, feucht oder trocken, in einem passenden Apparat nur heftig zusammenzupressen braucht, um es in einer Masse von starkem Zusammenhang zu bekommen, die nachher geglüht und geschmiedet wird. Als nothwendige Vorsicht gab Wollaston an, daſs das Pulver hierbei nicht das kleinste glänzende Partikelchen enthalten dürfe, und schrieb daher vor, den Platinschwamm in einem hölzernen Mörser zu Pulver zu zerreiben (Jahresbericht 1830, p. 106.). Marshall *) gibt an, daſs man in Ruſsland die Masse in einem guſseisernen Mörser mit einem guſseisernen Pistill reibe und sie dessen ungeachtet zusammenhängend erhalte. Hierbei wäre es jedoch möglich, daſs auf diese Weise der bei chemischen Platingefäſsen vorkommende, unangenehme Fehler, im Glühen blasig zu werden, entstehen könnte, und daſs es gerade dieſs war, was Wollaston durch die gröſsere Sorgfalt beim Reiben vermeiden wollte. Er selbst äuſserte mir mehr als einmal, daſs ihm bei seiner Methode, das Platin schmiedbar zu machen, die Beseitigung dieses Fehlers die meiste Schwierigkeit gemacht habe. — Im Allgemeinen hat man diese Eigenschaft des Platins nicht benutzt, um, wie beim Eisen, zwei gröſsere Stücke mit einander zu vereinigen; man glaubt sogar, das Platin sei in

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. XI. 321.

Stücken nicht schweifsbar. Marx *) indessen hat zu zeigen gesucht, dafs diefs ganz leicht auszuführen ist. Die zu schweifsende Oberfläche mufs vollkommen rein, besonders frei von Rost sein, und darf vorher nicht gehämmert werden, weil sie dadurch verunreinigt wird. Legt man die reinen Flächen auf einander, und gibt bei guter Weifsglühhitze einen nicht zu starken Schlag darauf, so haften sie zusammen, und können durch erneuertes Erhitzen und gelindes Hämmern, wodurch jedoch das Metall nicht gestreckt werden darf, so fest mit einander vereinigt werden, dafs man beim Zerschneiden der geschweifsten Stelle nicht die geringste Spur einer Trennungslinie bemerkt. Marx macht darauf aufmerksam, dafs man, vermöge dieser Eigenschaft, Risse und Löcher in Platintiegeln ohne Löthung leicht wieder repariren kann, auf die Art, dafs man ein feines Loch mit einem Stückchen Platindrath ausfüllt, diesen abzwackt, durch einige Hammerschläge abplattet, den Tiegel alsdann weifsglühend macht, und die Stelle hämmert, bis völlige Vereinigung statt findet. Gröfsere Löcher werden mit einem Stückchen Platinblech bedeckt, indem man es kalt festnagelt und alsdann zuschweifst. — Wenn diefs so leicht ausführbar ist, wie es aussieht, so hat Marx durch diese Angabe sowohl der Wissenschaft als der Industrie einen grofsen Dienst geleistet.

Platin in fein vertheiltem Zustande.

Wenn man, nach Döbereiner's Beobachtung **), wohl ausgewaschenes Platinoxyd-Kali oder Natron mit Ameisensäure übergiefst, so wird das Metall reducirt, und man erhält, unter heftiger Reaction, ameisensaures Alkali, Kohlensäuregas und ein

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VI. 159.

**) A. a. O. p. 290.

schwarzes Pulver von ungewöhnlicher Zündkraft. Es besitzt dieselbe Eigenschaft wie die Kohle, aus Flüssigkeiten aufgelöste Materien zu absorbiren; wird es z. B. mit Rosenwasser gewaschen, so nimmt es das Oel auf, und wird es alsdann getrocknet, so entzündet es zuletzt das Oel und wird glühend.

Silber, neue Reductionsart aus Chlorsilber.

Mohr *) gibt folgende Methode an, aus Chlorsilber das Silber zu reduciren. Man vermischt ersteres genau mit $\frac{1}{3}$ gepulvertem Colophonium, und füllt mit dem Gemenge einen Tiegel, worin man es gelinde erhitzt, bis keine Flamme mehr herausbrennt. Sobald die Farbe derselben nicht mehr grün erscheint, ist die Reduction beendigt. Nun setzt man etwas Borax zu und schmilzt das Silber zusammen. Bei dieser Operation hat man nicht das Spritzen zu befürchten, welches beim Schmelzen mit kohlensaurem Kali so leicht statt findet. — Zu demselben Endzweck vermischt Gay-Lussac 5 Th. Chlorsilber mit 1 Th. Kalkhydrat, und schmilzt. Das gebildete Chlorcalcium dient dem reducirten Silber als Flufs, da aber nicht eher Schmelzung eintritt, als bis das Sauerstoffgas und Wasser weggegangen sind, so findet auch hier kein Spritzen statt.

Zinn, neues Oxyd desselben.

Bekanntlich bildet das Zinn mit Schwefel drei verschiedene Verbindungen, von denen die eine aus 2 At. Zinn und 3 At. Schwefel besteht. Eine dieser Verbindung entsprechende Oxydationsstufe war bisher nicht bekannt. Fuchs **) hat nun eine Methode entdeckt, eine solche darzustellen. Man löst Zinn bis zu völliger Sättigung in Salzsäure auf, vermischt die Lösung mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat und kocht, wobei das Eisen die Stelle des Zinns

*) Annalen der Pharmacie III. 331.

**) Kastner's Archiv für Ch. u. Meteorol. V. 368.

im Chlorür einnimmt, und das Zinn sich, Atom für Atom, mit dem Sauerstoff des Eisenoxyds verbindet. Es mufs hierdurch ein Zinnoxyd von der Zusammensetzung des Eisenoxyds entstehen, ein Sesquioxyd, welches aus 2 At. Metall und 3 At. Sauerstoff besteht. Fuchs bemerkt, dafs sich bei dem Versuche zuerst etwas Eisenoxydhydrat in der Flüssigkeit auflöse, ohne etwas zu fällen, dafs aber bei fernerem Zusatz von Oxydhydrat ein Niederschlag entsteht, der schleimig, weifs oder blafsgelb, und in frisch gefälltem Zustande in Salzsäure löslich ist. Mit natürlichem Eisenoxyd erhält man ihn nicht, wie fein es auch dazu gerieben wird; mit Manganoxyd kann er erhalten werden. Wurde das Sesquioxyd so lange mit der Flüssigkeit gekocht, dafs diese sehr concentrirt zu werden anfing, so löste es sich wieder auf und wurde nachher durch Wasser gefällt; allein dieser Niederschlag enthielt ein basisches Zinnchlorür eingemengt.

Ich habe diese Versuche wiederholt und die Angaben von Fuchs bestätigt gefunden. Es ist schwer, das Sesquioxyd völlig frei von unaufgelöstem Eisenoxydhydrat zu bekommen. Ich erhielt es folgendermaafsen eisenfrei: Das Zinnchlorür wurde mit Ammoniak neutralisirt, und diese Flüssigkeit mit einer dunkelrothen Lösung von basischem Eisenchlorid vermischt, welches durch Sättigung des Chlorids mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat erhalten war. Mit dieser gemischten Flüssigkeit wurde eine Flasche fast angefüllt und in eine Temperatur von $+80^{\circ}$ gestellt. Allmälig verlor sich die dunkelrothe Farbe, und es schlug sich ein weifses, kaum merklich ins Gelbe ziehendes Zinnoxyd nieder, welches dem Ansehen nach ganz verschieden von den beiden anderen Zinnoxyden war. In Salzsäure gelöst, gab es eine Auflö-

sung von rein zusammenziehendem Geschmack, die in Goldauflösung einen vollkommnen Purpur hervorbrachte. Man hat die Frage aufgeworfen, ob es wohl eine eigenthümliche Oxydationsstufe sei; denn es könnte auch eine Verbindung von 1 At. Oxydul mit 1 At. Oxyd sein. Um diefs zu entscheiden, versuchte ich sein Verhalten zu kaustischem Ammoniak, worin das Zinnoxydul fast unlöslich ist. Das Sesquioxyd löste sich darin nach geringem Umschütteln auf, und was ungelöst blieb, löste sich bei Zumischung von Wasser vollständig auf. Es ist also entschieden, dafs es kein Zinnoxydul eingemischt enthält, und da die entsprechende Chlorverbindung Purpur fällt, was das Zinnchlorid nicht thut, so ist es klar, dafs es eine Oxydationsstufe enthält, die weder Oxydul noch Oxyd ist.

Wismuth, neues Superoxyd. Verändertes Atomgewicht.

Eine neue höhere Oxydationsstufe des Wismuths ist von Aug. Stromeyer *) entdeckt worden. Dieses Oxyd war allerdings schon vor ihm von Bucholz und Brandes bei der Analyse eines wismuthhaltigen Minerals bemerkt worden; sie hatten es aber nicht isolirt, und so war man bisher nicht weiter aufmerksam darauf. Diese Angaben aber veranlafsten Stromeyer zu dieser Untersuchung. Er bereitet dieses Oxyd auf folgende Art: Wismuthoxyd, erhalten durch Glühen von basischem salpetersauren Salz, wird zu feinem Pulver gerieben, und davon das feinste abgeschlämmt. Dieses wird mit einer Lösung von chlorigsaurem Natron so lange gekocht, bis es schwarzbraun geworden ist. Da es schwer hält, die letzten Antheile Oxyd in Superoxyd zu verwandeln, so hat man das schwarze Pulver noch mit Salpetersäure, die mit ihrem 9fachen Gewicht Wassers

*) Poggend. Annal. XVI. 546.

verdünnt ist, zu digeriren. Bei Anwendung von basischem salpetersauren Wismuthoxyd erhält man ein Gemenge von Superoxyd und basischem Chlorwismuth, aus dem sich letzteres nicht vollständig durch Salpetersäure ausziehen läfst. Das Hydrat des Wismuthoxyds wird nicht so schnell in Superoxyd umgeändert; die Verwandtschaft des Oxyds zum Wasser wirkt seiner Vereinigung mit Sauerstoff entgegen; jedoch erhält man auch mit dem Hydrat zuletzt Superoxyd. — Das Wismuthsuperoxyd gleicht dem Bleisuperoxyd. Bei einer Temperatur, die den Siedepunkt des Quecksilbers nicht bedeutend übersteigt, wird es in Oxyd und Sauerstoffgas zerlegt. Es enthält kein Wasser, und wenn es solches gibt, so beweist diefs die Gegenwart von basischem Salz. Mit brennbaren Körpern verglimmt es lebhaft, wenn das Gemenge an einem Punkt angezündet wird. Von Wasserstoffgas wird es bei einer gelinden Hitze zu Oxyd reducirt. Von Salzsäure wird es mit Chlorentwickelung aufgelöst. Schwefelsäure, so wie Phosphorsäure, entwickeln Sauerstoffgas daraus. Schweflige Säure wirkt nicht darauf. Eben so wenig kalte Salpetersäure; im Kochen entwickelt sie Sauerstoffgas. Stromeyer fand, dafs das Metall darin mit $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Sauerstoff als im Oxyd verbunden ist (85,507 Wismuth und 14,493 Sauerstoff). Da wir aus der specifischen Wärme des Wismuths, wie sie von Dulong und Petit gefunden wurde, geschlossen hatten, dafs das Wismuthoxyd aus 2 At. Wismuth und 3 At. Sauerstoff bestünde, und das nun von Stromeyer gefundene Multiplum hiermit nicht vereinbar ist, so mufs in diesem Falle die spec. Wärme unberücksichtigt bleiben, und das Wismuthoxyd als $Bi+O$, und das Superoxyd als $2Bi+3O$ betrachtet werden. Alsdann ist das Atomgewicht

des Wismuths 886,918, wie wir schon vor Anwendung der spec. Wärme angenommen hatten.

Wismuthsuboxyd. Nach Vogel's Angabe *) entsteht, wenn man basisches salpetersaures Wismuthoxyd in einer verschlossenen Flasche mit einer wäſsrigen Zinnchlorür-Lösung digerirt, ein schwarzes Pulver, welches Wismuthsuboxyd zu sein scheint. Nachdem man es mit kochendem Wasser ausgewaschen hat, wird es im luftleeren Raum getrocknet. Es läſst sich entzünden und verbrennt zu gewöhnlichem Wismuthoxyd. Mit Hülfe von Wärme löst es sich in Salzsäure auf; wie sich diese Lösung sonst verhalte, ist nicht angegeben. (Dieser Gegenstand hätte wohl eine nähere Untersuchung verdient, ehe er bekannt gemacht wurde. Ich verweise übrigens auf p. 109. im Jahresb. 1833.

Blei, Reinigung der Bleiglätte von Kupfer. Bischof **) hat gezeigt, daſs man Bleiglätte sehr schnell und vollständig von Kupferoxyd reinigen kann, wenn man sie in einem verschlossenen Gefäſse einige Zeit lang mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak digerirt. Durch Destillation kann man das Ammoniak aus der abgegossenen Flüssigkeit wieder erhalten. Auſserdem fand er, daſs, wenn Kupferoxydhydrat in kohlensaurem Ammoniak aufgelöst wird, nach dem Abdestilliren kohlensaures Kupferoxyd zurückbleibt; wurde aber Kupferoxyd darin aufgelöst, so entstand während der Destillation ein brauner Niederschlag. Wird das Bleioxyd in einer Säure, z. B. Essigsäure aufgelöst, so kann das Kupfer vollkommen durch Blei niedergeschlagen werden, wenn die Lösung überschüssige Säure enthält, nicht aber, wenn das Salz neutral ist.

Du-

*) Journal de Pharmacie, XVIII. 300.

**) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 65.

Mennige.

Dumas *) hat die Mennige analysirt; nach ihm ist sie nicht so zusammengesetzt, wie man bisher vermuthete, nämlich aus 2 At. Blei und 3. At. Sauerstoff. Dieses Resultat war hervorgegangen aus einer von mir im J. 1808 oder 1809 angestellten Analyse, gerade als eben die Lehre von den bestimmten Proportionen meine Aufmerksamkeit auf sich zu ziehen anfing, eine Analyse, die gewiſs gegenwärtig keine entscheidende Stimme mehr hat, und gegen welche Dumas die gegründete Bemerkung macht, daſs auf die Art, wie ich mittelst freier Essigsäure aus der Mennige den Ueberschuſs von Bleioxyd wegzunehmen suchte, sich eine Portion braunes Oxyd bilden konnte. Dumas konnte, bei Anwendung von reinem kohlensauren Bleioxyd, indem er es bei der zur Bildung der Mennige erforderlichen Temperatur einer mehrtägigen Einwirkung von Sauerstoffgas oder atm. Luft aussetzte, den Sauerstoffgehalt der Mennige nie höher bringen, als daſs sie beim Glühen mehr als 2,4 p. c. an Sauerstoffgas verlor. Auch als er aus gewöhnlicher Mennige das Bleioxyd mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd auszog, gelangte er zu keinem gröſseren Sauerstoff-Verlust als 2,316. Da dieſs um $\frac{1}{2}$ Procent von dem Sauerstoffgehalt differirt, welcher der Formel $\dddot{P}b$ entspricht, und dagegen völlig mit der Sauerstoffmenge übereinstimmt, welche die Mennige entwickeln müſste, wenn sie aus 1 At. Superoxyd und 2 At. Oxyd $= \dot{P}b^2 \ddot{P}b$ bestände, so nimmt Dumas diese letztere Zusammensetzung an. Das relative Verhältniſs von 3 At. Metall und 4 At. Sauerstoff ist hier dasselbe wie im Eisenoxyd-Oxydul und mehreren ähnlich zusammengesetzten Oxyden. Es ist sehr möglich, daſs die

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. 398.

richtige Formel $\mathrm{Pb}\,\ddot{\mathrm{Pb}}$ wäre, dafs also die Mennige ein noch nicht isolirt dargestelltes Oxyd, bestehend aus 2 At. Metall und 3 At. Sauerstoff, enthielte, ohne welche Annahme die im Jahresb. 1830, p. 132., angeführte Thatsache, dafs sich die Mennige mit concentrirter Essigsäure zu einem farblosen Salz vereinigt, aus dem sich erst allmälig braunes Superoxyd entwickelt, nur schwer erklärbar ist. Hiermit ist auch recht gut die Zusammensetzung der von Houtou-Labillardière untersuchten, krystallisirten Mennige vereinbar, die aus 4 At. Metall und 5 At. Sauerstoff $=\mathrm{Pb}^2\,\dddot{\mathrm{Pb}}$ bestand (vergl. Jahresb. 1829, p. 116.).

Zink, dessen Reinigung.

In Folge einer von der Hagen-Bucholz'schen Stiftung ausgesetzten Preisfrage, betreffend die Darstellung von reinem Zink, reinem Zinkoxyd, und die Ursache, wenn letzteres nach dem Glühen die gelbe Farbe behält, sind diese Umstände dahin beantwortet worden, dafs man das Zink nicht vollkommen rein bekommt, weder durch Schmelzen mit Schwefel und Fett, noch durch Destillation, sondern dafs zu seiner Reinigung erst die Darstellung von reinem Zinkoxyd erforderlich ist, welches alsdann mit Kohle in einem Destillationsgefäfse reducirt wird *). Die Ursache der bleibenden gelben Farbe des Zinkoxydes ist am gewöhnlichsten Eisenoxyd, zuweilen Cadmiumoxyd, und war das Zinkoxyd mit kaustischem Alkali aus schwefelsaurem Zinkoxyd gefällt, so enthält es sowohl Alkali als Schwefelsäure, und wird dann durch Glühen gelb. Uebrigens besitzt das Zinkoxyd im zusammengesinterten Zustande diese gelbe Farbe, selbst

*) Pharm. Centralblatt, III. 807.

wenn es rein ist. Das krystallisirte Zinkoxyd ist stets schön gelb.

Bereitung von reinem Zinkoxyd aus Zinkvitriol.

Zur Bereitung von reinem Zinkoxyd aus käuflichem Zinkvitriol gibt Duflos *) folgende Methode an, die weniger umständlich zu sein scheint, als die von Hermann angegebene (Jahresb. 1828, p. 139.). Man löst das Salz in dem 6fachen Gewicht Wassers auf und digerirt die Lösung so lange mit gekörntem Zink, bis eine herausgenommene Probe nicht mehr von Schwefelwasserstoffgas gefällt wird. Darauf wird die Lösung mit ein wenig chlorigsaurem Natron vermischt und damit bis zur höheren Oxydation des Eisens digerirt. Eine Probe, dafs diefs der Fall sei, ist, wenn eine Lösung von rothem Cyaneisenkalium die Flüssigkeit rein rothgelb, ohne Stich ins Grüne, fällt. Das Eisenoxyd wird alsdann mit kohlensaurem Natron niedergeschlagen, welches man allmälig unter Umrühren so lange hinzusetzt, bis man sieht, dafs zuletzt nur Zinkoxyd gefällt wird. Alsdann läfst man die Flüssigkeit 24 Stunden lang mit dem zinkoxydhaltigen Niederschlage digeriren. Wird nun eine Probe der klaren Flüssigkeit von Hydrothion-Alkali rein weifs gefällt, so wird sie kochend mit kohlensaurem Natron niedergeschlagen; im entgegengesetzten Falle schlägt man nur etwas Zinkoxyd nieder, und digerirt die Flüssigkeit von Neuem damit, bis man sie bei neuer Prüfung rein findet. Das niedergeschlagene kohlensaure Zinkoxyd wird mit kochendem Wasser gut ausgewaschen und gibt, nach Austreibung der Kohlensäure, ein Zinkoxyd, welches vollkommen rein ist. Hierzu ist jedoch noch ein Umstand erforderlich, dafs nämlich der Zinkvitriol keine schwefelsaure Talkerde ent-

*) Neues Jahrb. der Ch. u. Ph. VI. 290.

halte, in welchem Falle diese Erde dem Oxyd beigemengt würde.

Schwefelzink. Nöggerath und Bischof *) haben einen Sinter beschrieben, der sich auf Holz gebildet hatte, das mehrere Hundert Jahre in zinkhaltigem Grubenwasser versenkt lag. Dieser Sinter enthielt, aufser anderen aus dem Wasser abgesetzten Materien, $\frac{2}{5}$ seines Gewichts Schwefelzink, gebildet, aller Wahrscheinlichkeit nach, aus schwefelsaurem Zinkoxyd, gleich wie, nach den bekannten Versuchen von Vogel, schwefelsaures Alkali mit der Zeit durch mit aufgelöste organische Materien in Schwefelmetall verwandelt wird.

Eisen, krystallisirtes. Wöhler **) hat würfelförmige und regulär octaëdrische Krystalle von metallischem Eisen beschrieben. Die ersteren konnten, als vollkommene Würfel mit rechtwinkliger Spaltbarkeit, leicht aus Gufseisenplatten herausgeschlagen werden, die während der ganzen Schmelzzeit in dem Mauerwerk eines Hohofens der beständigen Weifsglühhitze ausgesetzt waren. Die octaëdrischen Krystalle bekleideten die Höhlungen einer im Gufs undicht ausgefallenen grofsen Gufseisen-Walze. Sie hinterliefsen beim Auflösen Graphitblättchen und eine Quantität Kieselerde, die $2\frac{1}{2}$ Proc. Kiesel in diesem Eisen entsprach. Sie enthielten aufserdem Spuren von Phosphor, Schwefel und Mangan. — Die Eigenschaft zu krystallisiren, kommt beim Eisen öfter vor, als man glaubt. Die eisernen Verankerungen in den Hohöfen sind stets krystallisirt. Ich besitze einen solchen Eisenstab, auf dessen Bruch ein Würfel von ungefähr 3 Linien Seite hervorsteht. Durch Schmie-

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. V. 245.

**) Annales de Ch. et de Ph. LI. 206.

den und Walzen werden diese Krystalle ausgezogen und ihr Gefüge zerstört, wodurch das fadige oder sehnige Gefüge des geschmiedeten Eisens entsteht. Die Schmiede, wenn sie gröfsere Eisenstücke zusammenschweifsen, brennen das Eisen an der geschweifsten Stelle. Hierdurch wird bewirkt, dafs das Eisen an dieser Stelle krystallinische Textur annimmt, welche nachher nicht durch Hämmern zerstört wird. Deshalb bricht das Stück leicht von Neuem zunächst an der geschweifsten Stelle ab, und zeigt daselbst auf der Bruchfläche krystallinische Textur.

Eisen vor Rost zu bewahren.

Payen *) hat auf einen bekannten, aber fast nicht angewandten Umstand wieder aufmerksam gemacht, dafs nämlich Pottasche das Eisen vor Rost schützt. Durch genügende Versuche zeigt er, dafs diese Eigenschaft der Alkalinität eigenthümlich ist, und auch dem Kalkwasser zukommt. $\frac{1}{2000}$ kohlensaures Kali in Wasser aufgelöst, ist hinreichend; aber zur Sicherheit empfiehlt Payen 1 Th. kohlensaures Kali in 500 Th. Wasser aufzulösen, und in dieses die aufzubewahrenden Stahl- oder Eisen-Arbeiten zu legen. Wird das Alkali zu Bicarbonat gesättigt, so verliert es diese Eigenschaft grofsentheils. Auch Boraxlösung kann angewandt werden.

Krystalle von Eisenoxyd u. dessen Hydrat auf metall. Eisen.

Becquerel **) hat Krystalle von Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat beschrieben, die er auf Eisenstücken aus einem alten Gebäude fand, worin sie sich wahrscheinlich seit 7- bis 800 Jahren befanden. Dieselben waren fast ganz in Rost verwandelt, wovon ein Theil eine schiefrige Textur hatte. Als diese Scheiben mit einem scharfen Instrumente abgelöst wurden, fanden sich zweierlei Arten von Krystallen

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 305.
**) A. a. O. XLIX. 140.

darauf. Die einen waren rothgelb, von 1 bis 2 Millimeter Länge, und ihre Form gehörte dem regulären Octaëder an; diese waren Eisenoxydhydrat. Die anderen waren Eisenoxyd, dem Aussehen und der Form nach ganz ähnlich dem von Elba.

Schwefelkies, künstlich gebildet.

Bischof *) hat gezeigt, dafs Schwefelkies gebildet werden kann durch den Einflufs organischer Materien auf Lösungen, welche Eisen- und schwefelsaure Salze enthalten. Zwar hatte man diese Bildungsweise schon längst vermuthet, da man nicht selten krystallisirten Schwefelkies findet, in welchem ein Halm, ein Zweig, oder ein ähnlicher Körper als Krystallkern gedient hat, und da aufserdem Schwefelkies so häufig in Braunkohlen- und Thon-Lagern, so wie zuweilen auch in Torfmooren vorkommt; da aber das schwefelsaure Eisenoxydul, relativ zum Eisen darin, nur halb so viel Schwefel enthält, als zur Bildung des Schwefelkieses erforderlich ist, so war nicht recht zu verstehen, wie sich eine solche Verbindung mit der doppelten Schwefelmenge bilden könnte. Bischof hat nun gezeigt, dafs in Wasser, welches schwefelsaures Natron und kohlensaures Eisenoxydul enthält, und worin man Zucker aufgelöst hat, in verkorkten Krügen nach einigen Monaten kohlensaures Natron und Schwefelkies entsteht, indem von den Bestandtheilen des organischen Körpers Schwefelsäure und Eisenoxydul reducirt, und Wasser und Kohlensäure gebildet werden. Ueberall, wo kohlensaures oder schwefelsaures Eisen und schwefelsaures Alkali oder Gyps in aufgelöstem Zustand mit organischen Körpern hinreichend lange in Berührung kommen, bildet sich Schwefelkies, und hierdurch erklärt sich das oben erwähnte Vorkommen

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 379.

des Schwefelkieses in der Natur. Braconnot *) hat durch eine Analyse gezeigt, dafs die schwarze Farbe der Schlammmasse aus einem Abzugskanal zu Nancy von Schwefeleisen herrührt, und zwar von dem niedrigsten Schwefeleisen, FeS, weil sie bei Behandlung der Masse mit Salzsäure unter Entwikkelung von Schwefelwassertoffgas verschwand.

Nickel, krystallisirte Verbindung dess. mit Arsenik.

Wöhler **) hat das krystallisirte Arseniknickel analysirt, welches nicht selten auf den Blaufarbewerken in der sogenannten Kobaltspeise (derbem Arseniknickel) angetroffen wird. Die Krystalle sind Quadratoctaëder, gewöhnlich mit so starken Abstumpfungen der Endspitzen, dafs sie quadratische Tafeln bilden. Ihre Farbe ist viel heller als die des Kupfernickels, fast hell tombackgelb. Sie bestehen aus 54,13 Nickel und 45,87 Nickel, $=Ni^3 As^2$, in der Zusammensetzung analog dem oben angeführten Phosphornickel.

Kobalt, dessen Superoxyd.

Wir haben allgemein angenommen, dafs das Kobaltsuperoxyd $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Sauerstoff enthalte, als das Oxyd, dafs es also $=\dddot{C}o$ sei. Hefs ***) hat diese Annahme einer ausführlichen Untersuchung unterworfen, und hat gezeigt, dafs dieses Superoxyd, wenn es auf trocknem Wege bereitet wird, nicht so viel Sauerstoff enthält, als jener Annahme entspricht, selbst dann nicht, wenn man es nach gelindem Glühen in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas erkalten läfst. Indem er es mit Wasserstoffgas reducirte, fand er darin, als Mittelzahl von 10 Versuchen, 26,43, und als Mittelzahl von 3 anderen, 26,56 Proc. Sauerstoff. Diefs stimmt mit einer Ver-

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 213.
**) Poggend. Annalen, XXV. 302.
***) A. a. O. XXVI. 542.

bindung von 1 At. Kobaltoxyd mit 1 At Superoxyd, $=\dot{\text{Co}}+\dddot{\text{€o}}$, überein. — Dagegen erhielt er, durch Fällung von Kobaltchlorür mit einer Lösung von chlorigsaurem Kalk, ein wasserhaltiges Oxyd, welches, nach dem Trocknen über Schwefelsäure im luftleeren Raum, beim Destilliren viel Wasser gab und 79,061 Proc. der Verbindung von $\dot{\text{Co}}\dddot{\text{€o}}$ hinterliefs. Hiernach berechnet Hefs seine Zusammensetzung zu 2 At. Wasser und 1 At. Superoxyd, $\dot{H}^2\dddot{\text{€o}}$. Hierbei wäre es wichtig, aus der Beschreibung des Versuchs schliefsen zu können, ob dieses Oxyd zugleich auch Sauerstoffgas gegeben hatte; denn wenn das, was weggegangen ist, nur Wasser war, so ist noch kein $\dddot{\text{€o}}$ bekannt.

Uran, Reinigung seines Oxyds.

Herschel *) gibt folgende Bereitungsmethode von reinem Uranoxyd an: Die mit anderen Metallen verunreinigte Auflösung des Oxyds wird mit Cyaneisenkalium gefällt, die Flüssigkeit abgegossen, und der Niederschlag mit einer kalten und nicht concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali übergossen, wodurch er sehr bald aufgelöst wird, indem Eisenoxyd und andere fremde Oxyde zurückbleiben. Die Auflösung ist gelb und wird abfiltrirt. Kaustisches Kali schlägt daraus Uranoxyd mit schön citrongelber Farbe nieder. Herschel hält es für reines Uranoxydhydrat; in der That ist es aber uransaures Kali. — Herschel bemerkt bei dieser Gelegenheit, dafs er schon 1821 in dem Phil. Trans. T. III., p. 296., kohlensauren Kalk und andere kohlensaure Salze zur Scheidung des Eisenoxyds von den Oxyden des Kobalts, Mangans, Zinks und Nickels vorgeschlagen habe.

---

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. 310.

Mitscherlich *) hat endlich seine Untersuchung über die Mangansäure mitgetheilt **), und hat angegeben, wie er zu dem unerwarteten Resultat gelangt ist, dafs dieses Metall 2 Säuren hat, von denen die eine die *Mangansäure*, aus 1 Atom Mangan und 3 At. Sauerstoff, und die andere, die Mitscherlich *Uebermangansäure* nennt, aus 2 Atomen Mangan und 7 Atomen Sauerstoff besteht. Die Sättigungscapacität der ersteren ist $\frac{1}{3}$ von ihrem Sauerstoffgehalt; ihre Salze sind grün und isomorph mit den entsprechenden schwefelsauren Salzen. Die Sättigungscapacität der letzteren ist $\frac{1}{7}$ von ihrem Sauerstoffgehalt; ihre Salze sind in Auflösung purpurroth, in fester Form schwarz, und isomorph mit den oxychlorsauren, die wir mit Mitscherlich überchlorsaure Salze nennen werden. Mangan, dessen Säuren.

Die Mangansäure erhielt er nur in Verbindung mit Basen; so oft man versucht, sie abzuscheiden, zerfällt sie in Uebermangansäure und Mangansuperoxydhydrat. Sie bildet sich, wenn Mangansuperoxyd ohne Zutritt der Luft mit Kalihydrat zusammengeschmolzen wird, wobei sich kein Sauerstoffgas entwickelt, sondern das Superoxyd sich in Manganoxyd und Mangansäure verwandelt, ein Theil davon auch ganz unzersetzt bleibt. Beim Uebergiefsen der Masse mit Wasser entsteht eine intensiv grüne Auflösung, welche vom ungelösten Oxydhydrat und Superoxydhydrat abgegossen wird, von welchen letzteren Mitscherlich es unentschieden läfst, ob dieselben nicht bestimmt proportionirt mit einander verbunden sind. Wird die grüne Lösung über Schwefelsäure im luftleeren Raum abgedampft, so

*) Poggend. Annalen, XXV. 287.
**) Jahresb. 1832, p. 124.

erhält man, in einer Mutterlauge von Kalihydrat, aufser Krystallen von diesem und von kohlensaurem Kali, schöne grüne Krystalle von mangansaurem Kali. Man trennt sie von den anderen, indem man die Masse auf reine Ziegelsteinstücke legt, welche die zerfliefslichen Salze allmälig einsaugen und das grüne zurücklassen.

Die Zusammensetzung des grünen Salzes wurde dadurch bestimmt, dafs eine abgewogene Menge mit Salpetersäure zersetzt wurde. Diese bemächtigt sich der Basis und zersetzt die Säure in Uebermangansäure und Superoxydhydrat. Wird diese Lösung gekocht, so wird auch die Uebermangansäure, unter Entwickelung von Sauerstoffgas und Fällung von Superoxydhydrat, zersetzt. 100 Th. mangansaures Kali gaben auf diese Art 8,7 Th. gasförmig entwickelten Sauerstoff, und 44,3 Superoxyd, in wasserfreiem Zustand berechnet. Mit Salzsäure behandelt und mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, wurde eine Quantität Chlorkalium, die 46,34 p. c. Kali entsprach, und 38,12 Manganoxyd-Oxydul erhalten. Diese Zahlen entsprechen mit einer geringen Abweichung, die von der Schwierigkeit herrührt, das Salz absolut frei von übermangansaurem zu erhalten, der Formel $\dot{K}\dddot{Mn}$, die nach der Rechnung 47,37 Kali und 52,63 Mangansäure gibt. — Das Mangansuperoxyd-Hydrat bestand aus $\ddot{Mn}\dot{H}$. Mit schwefliger Säure wurde untersucht, dafs dieses Hydrat kein Oxydhydrat eingemischt enthielt. Das mangansaure Natron ist so leicht löslich, dafs es sich nicht durch Krystallisation vom Natronhydrat trennen läfst. Mangansaure Baryterde erhält man durch Schmelzen des Superoxyds mit salpetersaurer Baryterde. Es ist ein unlösliches grünes Pulver. Man kann sie krystallisirt erhalten, wenn eine Auflösung von über-

mangansaurer Baryterde mit Barytwasser vermischt, und eine Zeit lang in einem bedeckten, halb vollen Glase stehen gelassen wird. Es bilden sich dann an der Oberfläche kleine grüne Krystalle von mangansaurer Baryterde.

Mangansaures Kali kann wohl in Kalihydrat, ohne Zersetzung der Mangansäure, aufgelöst werden; löst man es aber in reinem Wasser, so erhält man eine intensiv rothe Lösung, indem sich zugleich ein schwarzer krystallinischer Niederschlag bildet. Dieser letztere ist eine chemische Verbindung von Superoxyd mit Kali, welche von mehr Wasser allmälig zersetzt wird und kalifreies Superoxydhydrat zurückläfst. Die rothe Lösung enthält übermangansaures Kali mit überschüssigem Kali. Sie kann durch Wärme in offner Luft abgedampft werden, bis sie an der Oberfläche Krystalle zeigt, worauf sie vom Niederschlag behutsam in ein erwärmtes Gefäfs abgegossen (nicht filtrirt) und langsam erkalten gelassen wird; auf diese Art erhält man schöne und intensiv rothe (schwarzbraune) Krystalle. Will man sie umkrystallisiren, so löst man sie in einer Auflösung von Kalihydrat auf und verdunstet im luftleeren Raum. Sie können auch im Wasser gelöst werden, allein dabei zersetzen sie sich mehr als in der Kalihydratlösung. Ist die Auflösung in Wasser sehr verdünnt, so wird sie allmälig vollständig in mangansaures Kali zersetzt und wird grün. In der Wärme geschieht diefs rasch. Es geht dabei kein Sauerstoffgas weg, sondern es scheint in der Flüssigkeit aufgelöst zu bleiben. Dieser Uebergang von Roth in Grün, mit allen seinen Zwischenstufen, war gerade Veranlassung zu dem älteren Namen Chamäleon minerale. Durch Zusatz von Säure geht er von Grün in Roth zurück; allein hierbei trübt sich

die Flüssigkeit immer durch Absetzung eines braunen Pulvers. Die Analyse des übermangansauren Kali's geschah auf dieselbe Art, wie die des mangansauren; es ergab sich daraus, dafs die Säure aus 2 At. Radical und 7 At. Sauerstoff, $=\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{Mn}}$, und das Salz aus 28,47 p. c. Kali und 70,53 p. c. Uebermangansäure besteht $=\dot{\text{K}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{Mn}}$.

Die Uebermangansäure kann isolirt werden, wenn man ihr Barytsalz mit einer abgepafsten Menge Schwefelsäure zersetzt. Ihre Lösung in Wasser ist intensiv roth, und wird noch leichter als das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt; organische Farbstoffe werden davon augenblicklich gebleicht. Mitscherlich gelang es nicht, ihre Lösung zu concentriren, denn schon bei +30° bis 40° wird sie in Sauerstoffgas und Superoxydhydrat zersetzt. Er schliefst hieraus, dafs sie nicht flüchtig sei. Wiewohl sie mit Ammoniak ein Salz gibt, was sich ganz gut erhält, so verträgt sie doch keine Uebersättigung mit Ammoniak, und die geringste Menge davon, die zu einem neutralen übermangansauren Salz gemischt wird, entwickelt Stickgas und zersetzt die Säure. Mitscherlich erklärt, dafs, was man bisher für Mangansäure gehalten habe, entweder übermangansaure Baryterde oder übermangansaures Kali gewesen sei. Ueber die von Hünefeld beschriebene (Jahresb. 1832, p. 123.) mit Phosphorsäure und mangansaurer Baryterde erhaltene rothe Verbindung, so wie über die flüchtige Verbindung von Mangansäure und Schwefelsäure, und die nicht flüchtige grüne, die von demselben Chemiker erwähnt werden, sagt Mitscherlich nichts, ungeachtet seine Resultate mit den Angaben des ersteren streitig zu sein scheinen.

Das übermangansaure Kali ist bei +15° in 16 Th. Wassers löslich. Es läfst sich vermittelst

doppelter Zersetzung nicht durch Chlorbarium und kein anderes Salz als salpetersaures Silberoxyd zersetzen. Wenn man die beiden Lösungen warm mit einander vermischt und langsam erkalten läfst, schiefst das Silbersalz in grofsen und regelmäfsigen Krystallen an. Es kann ohne Zersetzung aufgelöst und umkrystallisirt werden, nur darf man es nicht kochen; allein es braucht bei +15° zu seiner völligen Auflösung 109 Th. Wasser. Mit diesem Salz bereitet man alsdann andere auf die Weise, dafs man nach genauen Aequivalenten abgewogene Chlorverbindungen genau mit einer eben so abgewogenen Menge des fein geriebenen Silbersalzes vermischt, sie dann sehr lange mit Wasser zusammenreibt, das Chlorsilber sich absetzen läfst und das Klare abgiefst. Die Salze von Bleioxyd, Manganoxydul und Eisenoxydul zersetzen jedoch die Uebermangansäure. Mitscherlich erhielt die übermangansauren Salze von Kali, Ammoniak, Lithion, Baryterde und Silberoxyd krystallisirt. Mit Natron, Kalk-, Strontian- und Talkerde, mit Zinkoxyd und Kupferoxyd wurden sehr leicht lösliche und zerfliefsliche Salze erhalten. Unter den überchlorsauren Salzen konnte Mitscherlich nur das Kali- und das Ammoniak-Salz so regelmäfsig krystallisirt erhalten, dafs sie mefsbar waren; bei Vergleichung der Krystallform dieser Salze von beiden Säuren ergab es sich, dafs sie vollkommen übereinstimmend waren. Die Grundform ist ein rhombisches Prisma. Er bestimmte ferner die Form von übermangansaurem Baryt und von übermangansaurem Silberoxyd. Beide enthalten, eben so wie das Kochsalz, kein Wasser. Ich will hier den Schlufs von Mitscherlich's Abhandlung mit seinen eignen Worten anführen:

„Dieselbe Uebereinstimmung, welche die Kry-

stallformen des überchlorsauren und übermangansauren Kali's und Ammoniaks mit denen der schwefelsauren Baryterde, Strontianerde und des schwefelsauren Bleioxyds zeigen, findet gleichfalls zwischen denen der übermangansauren Baryterde, des wasserfreien schwefelsauren Natrons oder des schwefelsauren Silberoxyds statt. Es scheint, als wenn das Gesetz dieser Erscheinung, wovon ich schon mehrere Beispiele bei verschiedenen Gelegenheiten angeführt habe, sehr versteckt liege, und dafs die Entdeckung desselben vielleicht zugleich das Gesetz für die Berechnung der Krystallformen der zusammengesetzten Substanzen, aus denen ihrer elementaren Bestandtheile, geben werde. — Für den Zusammenhang der Krystallform und der chemischen Zusammensetzung ist die gleiche Zusammensetzung der übermangansauren und der überchlorsauren Verbindungen deswegen von Wichtigkeit, weil dadurch der gröfste Theil der Metalle mit mehreren einfachen gasförmigen Substanzen verglichen werden kann. Dadurch, dafs das Mangan in der niedrigsten Oxydationsstufe mit der Kalkerde, dem Kupferoxyd, Eisenoxydul etc. isomorph ist, als Manganoxyd mit Eisenoxyd, Chromoxyd und Thonerde, als Mangansäure mit Chromsäure, Schwefelsäure und Selensäure, und als Uebermangansäure mit Ueberchlorsäure isomorph ist, kann man die angeführten Metalle, den Schwefel und das Selen, mit dem Sauerstoff, dem Jod, dem Brom und dem Chlor vergleichen."

Salze.
Jodkalium.

Das Jodkalium ist ein Arzneimittel, welches nicht selten durch Beimischung eines anderen Salzes, gewöhnlich Kochsalz, verfälscht wird. Eine Art, diefs zu entdecken, ist von Maroseau *) angegeben wor-

---

*) Journal de Pharm. XVIII. 302.

den, und scheint alle Aufmerksamkeit zu verdienen. Sie gründet sich auf den Umstand, daſs wenn die Auflösung von 4 Atomgewichten Jodkalium mit der Auflösung von 1 Atomgewicht Quecksilberchlorid vermischt wird, kein Niederschlag entsteht, weil sich in der Auflösung 2 Atome Chlorkalium und 1 Atom eines Doppelsalzes, welches aus 2 At. Jodkalium und 1 At. Quecksilberjodid besteht, gebildet haben. Setzt man mehr Quecksilberchlorid hinzu, so fällt Quecksilberjodid mit rother Farbe nieder, und ein neues Atomgewicht Quecksilberchlorid fällt das Jod vollständig aus. Löst man daher 0,421 Grammen Quecksilberchlorid in einem bestimmten Volumen Wasser, z. B. 1 Litre, und 1 Gramm des zu prüfenden Salzes ebenfalls in 1 Litre Wasser auf, so ist das Verhältniſs so gewählt, daſs beide Volumina von beiden einander ohne Fällung zersetzen; enthielt aber das Jodkalium ein anderes Salz, so wird in demselben Verhältniſs weniger von der Quecksilber-Lösung gebraucht. Man nimmt z. B. mit einer graduirten Pipette 50 C. Centimeter vom Jodsalz und ebenfalls 50 C. C. von der Quecksilberlösung, und läſst letztere tropfenweise in erstere fallen, so lange als sich der anfänglich gebildete Niederschlag wieder auflöst, und hört auf, wenn die Flüssigkeit nach dem Umschütteln röthlich unklar ist. War das Salz rein, so ist die ganze Menge verbraucht, war es unrein, so bleibt ein so groſser Theil vom Volumen der Flüssigkeit übrig, als die Menge der fremden Einmengung vom Gewicht des Salzes ausmacht.

Henry d. j. *) hat gezeigt, daſs durch Zusammenschmelzen von Jodkalium und chlorsaurem Kali, bei sehr gelinder Hitze, jodsaures Kali entsteht.

*) Journ. de Pharm. XVIII. 345.

Diese Bildungsweise ist schon längst bekannt gewesen (vergl. Jahresb. 1828, p. 119.).

Cyankalium.

Ueber das Cyankalium sind von Geiger folgende sehr interessante Beobachtungen gemacht worden *). Schmilzt man wasserfreies Cyaneisenkalium bei Rothglühhitze in einer Retorte, so lange sich noch Stickgas entwickelt, und läfst dann langsam erkalten, so besteht die zurückbleibende Masse aus Kohleneisen, aufsitzend an den Seiten und dem Boden des Gefäfses, und Cyankalium, wovon der unter dem Schmelzen klar gewordene Theil eine Masse von kubischen Krystallen ausmacht, wovon bis zu $\frac{1}{4}$ vom Gewicht des angewandten Salzes rein und frei von Kohleneisen abgeschieden werden können. In Glas kann der Versuch nicht gemacht werden, weil es die Hitze nicht aushält. Geiger wandte eiserne Gefäfse an. Durch eine viel höhere Temperatur fängt auch das Cyankalium an unter Stickgas-Entwickelung zersetzt zu werden. Die Masse enthält alsdann freies oder mit Kohle verbundenes Kalium, und entwickelt beim Uebergiefsen mit Wasser Stickgas. Aus dem zusammengeschmolzenen Gemenge von Cyankalium und Kohleneisen löst man ersteres mit kaltem Wasser auf, filtrirt sogleich und dampft in einer Retorte oder am besten unter der Luftpumpe ab, worauf zuletzt Cyankalium in octaëdrischen Krystallen, die kein Wasser enthalten, anschiefst. Wird die Auflösung durch Kochen in einer Retorte abgedampft, so entwickelt sich Ammoniak, und die Mutterlauge enthält freies und ameisensaures Kali, dessen Bildung in diesem Falle Geiger gleichzeitig mit Pelouze entdeckte. In offner Luft bildet sich kohlensaures Kali und es entwickelt

*) Annalen der Pharm. I. 44.

kelt sich Blausäure. Ohne Wärme entsteht in der Auflösung kein ameisensaures, sondern nur kohlensaures Kali. Das krystallisirte reine Cyankalium schmilzt leicht in der Glühhitze zu einem klaren, farblosen Liquidum, welches beim Erkalten krystallisirt. Es ist zerfliefslich und mufs vor dem Luftzutritt wohl verwahrt werden, weil es, sobald es feucht wird, unaufhörlich unter Abdunstung von Blausäure zersetzt zu werden anfängt. In wasserfreiem Alkohol ist es unlöslich, Alkohol von 94 Proc. löst im Kochen kaum $\frac{1}{100}$ auf. 78 p. c. nimmt etwas mehr auf, und dann vermehrt sich das Lösungsvermögen mit dem Wassergehalt. Bleibt die Auflösung des Cyankaliums lange mit dem Kohleneisen stehen, oder wird sie damit gekocht, so bildet sich Kali und Cyaneisen, welches vom Cyankalium zu Cyaneisenkalium aufgelöst wird.

Schwefelcyankalium.

Duflos *) hat eine Bereitungsart des Schwefelcyankaliums angegeben, die, wenn gerade nicht in practischer, doch in theoretischer Hinsicht Aufmerksamkeit verdient. Sie besteht darin, dafs man eine Lösung von Quecksilbercyanid mit Kalium-Trisulfuret, $\overset{'''}{K}$, gerade auf fällt, filtrirt und zur Krystallisation verdunstet. Gewöhnliche Schwefelleber, in Auflösung mit Berlinerblau digerirt, gibt Cyaneisenkalium. Auf trocknem Wege hat es Duflos nicht versucht. Wahrscheinlich erhält man dann Schwefelcyankalium, Schwefeleisen und Schwefelkohlenstoff.

Chlorsaures Kali.

Nach Döbereiner **) geht die Zersetzung des chlorsauren Kali's im Schmelzen so lange leicht vor sich, bis es 5 Atome Sauerstoff von den 6 Atomen,

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. V. 238.
**) Annalen der Pharmacie, I. 236.

die es geben kann, entwickelt hat. Alsdann verdickt es sich, und braucht nun zur vollständigen Zersetzung eine höhere, bis zur Glühhitze gehende Temperatur. Die Masse besteht alsdann aus 1 At. Kalium, 1 At. Sauerstoff und 1 Doppelatom Chlor, oder aus 1 At. überchlorsaurem Kali und 7 At. Chlorkalium. Wird sie nun mit ungefähr dem gleichen Volumen reinem Mangansuperoxyd vermischt, so wird sie bei gelinder Hitze und unter Entwickelung von Licht und Wärme zersetzt, so dafs sie in schäumenden Flufs geräth. Das Superoxyd wird dabei nicht verändert. Sand thut nicht dieselbe Wirkung.

Saures weinsaures Kali. Brandes *) und Wardenburg haben die Löslichkeit des sauren weinsauren Kali's bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Nach ihnen lösen bei +100° 100 Theile Wasser 6,68 Th. Salz auf, bei +75° = 4,55 Th., bei +50° = 2,64 Th., bei +25° = 1,12 und bei +19° = 0,49 Th. Dieser Sprung zwischen 25° und 19° ist bemerkenswerth. Die Bestimmung geschah auf die Weise, dafs man die bei einer höheren Temperatur gesättigte Auflösung bis zu der gesuchten Temperatur abkühlen liefs. Allein diefs kann Fehler mit sich führen, deren Vermeidung nicht in der Willkühr des Beobachters steht; denn in den meisten Fällen braucht eine Flüssigkeit längere Zeit, um das Aufgelöste abzusetzen, als um sich durch Umschütteln mit einem fein geriebenen Körper zu sättigen. Wir sehen ja Krystallisationen bisweilen erst nach mehreren Tagen beendigt. Hierdurch ist es nicht möglich, dafs zwei Beobachter gleiche Resultate bekommen. Ein anderer Umstand, auf den B. und W. selbst aufmerksam machen, ist, dafs eine Flüssigkeit, die man hinge-

---

*) Annalen der Pharm. I. 7.

stellt hat, bis die Krystallisation beendigt ist, bisweilen weniger aufgelöst behält, als sie bei dieser Temperatur von demselben Körper in Pulverform auflösen kann. So fanden sie, dafs Wasser von +19° Temperatur 0,54 eines Procents seines Gewichts Salz, womit es in Pulverform geschüttelt wird, auflöst.

Borax-Weinstein u. Cremor tartari solubilis.

Duflos *) hat die Zusammensetzung der Verbindungen untersucht, die von saurem weinsauren Kali mit Borsäure und mit Borax erhalten werden, und durch eine sehr einfache und, wie es scheint, zuverlässige Methode ihre Zusammensetzung bestimmt. Diese Methode besteht darin, dafs er ein gewisses Gewicht Borsäure oder borsaures Natron und saures weinsaures Kali im Ueberschufs anwandte und beobachtete, wie viel von letzterem ungelöst blieb, wenn beide mit 7 Mal so viel Wasser, als das weinsaure Kali wog, digerirt wurden, worauf die erhaltene Verbindung geglüht und der Borsäure- und Alkali-Gehalt darin bestimmt wurde. — Die Resultate dieser Untersuchung sind: 1) Dafs sich saures weinsaures Kali und saures weinsaures Natron in einem solchen Verhältnifs mit Borsäure vereinigen, dafs sich 2 Atome vom weinsauren Salz mit 1 Atom Borsäure verbinden, indem sie dabei ihr chemisch gebundenes Wasser verlieren, und eine Verbindung bilden, die man aus 2 At. neutralem weinsauren Kali und 1 At. einer Verbindung von 1 At. Borsäure mit 2 At. Weinsäure zusammengesetzt betrachten kann, oder in 100 Th. aus:

	$\dddot{B}o\bar{T}^2 + 2\dot{K}\bar{T}$	$\dddot{B}o\bar{T}^2 + 2\dot{N}a\bar{T}$
Weinsäure	61,824	66,590
Borsäure	16,223	17,703
Alkali	21,953	15,707.

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 191. 388.

Wird dieses Salz mit saurem weinsauren Kali gekocht, so löst es noch einmal so viel davon auf, als es bereits enthält, und ohne dafs sich nachher beim Erkalten etwas absetzt; wird aber der gröfste Theil des Volumens der Flüssigkeit eingedampft, so krystallisirt die neu hinzugekommene Menge wieder gänzlich heraus.

2) Dafs ein Aequivalent oder Atomgewicht Borax 3 Aequivalente saures weinsaures Kali in Wasser löslich macht, und dafs in dieser Verbindung das saure Salz seinen Wassergehalt behält. Duflos gibt dafür die Zusammensetzungsformel $\dddot{\text{B}}\text{o}\bar{\text{T}}^2 + \dot{\text{N}}\text{a}\bar{\text{T}} + 3\dot{\text{K}}\bar{\text{T}} + 3\dot{\text{H}}$, was 21,184 Kali, 4,679 Natron, 10,437 Borsäure, 59,661 Weinsäure und 4,039 Wasser ausmacht. Diese Zusammensetzungsformel, die im Ganzen nur die der weinsauren Borsäure-Verbindung mit einer doppelten Atomenanzahl des neutralen weinsauren Alkali's ist, hätte hier controlirt zu werden verdient durch Hervorbringung eines entsprechenden Salzes, durch Zusatz von 2 Atomgewichten des weinsauren Alkali's zu jedem der beiden ersten Salze. Es ist zu bemerken, dafs die Analyse des letzteren Salzes gänzlich, und unter den ersteren Salzen die des Kalisalzes sehr nahe mit den Analysen von Dulk übereinstimmt (Jahresb. 1833, p. 129.). Dieser Punkt scheint also nun als abgemacht betrachtet werden zu können.

Ammoniak mit Chlorschwefel.

H. Rose *) hat die Verbindung untersucht, die durch Sättigung von Chlorschwefel (SCl) mit Ammoniakgas entsteht. Der Chlorschwefel wird zuerst roth und zerfällt dann zu einem dunkelrothen Pulver, welches in der Luft feucht und weifs wird, und sich mit Hinterlassung von Schwefel in Wasser löst.

---

*) Poggend. Annal. XXIV. 396.

Es besteht aus 79,76 Chlorschwefel und 20,24 Ammoniak, $=ClS+NH^3$.

Ammoniak mit Chlorphosphor.

Derselbe *) hat ferner die Verbindung untersucht, die entsteht, wenn Phosphor-Superchlorür und Superchlorid mit Ammoniakgas gesättigt werden. Schon H. Davy hatte auf das sonderbare Verhalten dieses Körpers aufmerksam gemacht, und einen Theil dieser Angaben hat Rose bestätigt, in anderen Abweichungen gefunden. Ich werde jedoch jetzt hier diesen Gegenstand übergehen, da nach einer Mittheilung von Hrn. Rose diese Verbindungen ihn noch gegenwärtig beschäftigen, um erst später das Endresultat dieser Arbeit mittheilen zu können.

Zusammensetzung der mit den Kalisalzen isomorphen Ammoniaksalze.

Bekanntlich glaubte Mitscherlich bei seinen ersten Versuchen über isomorphe Salze gefunden zu haben, dafs Kalisalze ohne Wasser isomorph wären mit dem Ammoniaksalz derselben Säure, wenn es 2 Atome Wasser enthielte. Da wasserfreie Haloïdsalze von Kalium und Ammonium isomorph sind, so machte dieses Verhalten bei den Sauerstoffsalzen eine Ausnahme. Nach einer Mittheilung von Mitscherlich haben ihm erneuerte Versuche mit Sicherheit gezeigt, dafs die mit wasserfreien Kalisalzen isomorphen Ammoniaksalze derselben Säuren nur 1 Atom Wasser auf 1 Doppelatom Ammoniak enthalten. Sie können demnach als wasserfreie Salze mit Ammoniumoxyd $=\dot{N}H^4$ als Basis betrachtet werden. Mitscherlich hat diefs sowohl in neutralen als sauren, in einfachen und in Doppelsalzen, worin diese Alkalien isomorphe Verbindungen bilden, bestätigt gefunden.

Bereitung

Bucholz schlug bekanntlich eine neue Berei-

---

*) Poggend. Annalen, XXIV. 308.

von Chlorbarium. tungsweise des Chlorbariums vor, nämlich durch Zusammenschmelzen von Chlorcalcium mit schwefelsaurem Baryt. Duflos *) hat dieselbe in der Art abgeändert, das 15 Th. Schwerspathpulver, 9 Th. Chlorcalcium und 3½ Th. Kohlenpulver so lange zusammen geglüht werden, als man noch aus der dickflüssigen Masse Kohlenoxydgas entweichen sieht. Sie wird alsdann mit einem eisernen Spatel herausgenommen und nach dem Erkalten mit Wasser ausgelaugt. Hierbei erhält man eine Auflösung von Chlorbarium und einen unlöslichen Rückstand von Schwefelcalcium und Kohlenpulver. Das Chlorbarium muſs zur Reinigung nochmals umkrystallisirt werden.

Ueber die Krystallform dieses Salzes sind von v. Kobell **) einige Beobachtungen mitgetheilt worden.

Chlorigsaure Kalkerde. Zur Prüfung der chlorigsauren Kalkerde, wozu man sich gewöhnlich einer Auflösung von Indigblau in Schwefelsäure bedient, die aber mit der Zeit ihren Farbestoffgehalt verändert, hat Zenneck ***) eine Auflösung von sublimirtem Alizarin in Spiritus, als weniger der Veränderung unterworfen, vorgeschlagen. Man extrahirt nicht den Chlorkalk mit Wasser, sondern wendet ihn mit Wasser vermengt an. Die Ausführung dieser Prüfungsmethode, so wie sie von Zenneck angegeben ist, läſst viel zu wünschen übrig.

Verbind. von kohlens. Kalk mit kohlens. Natron und Wasser. Zu dem, was im vorigen Jahresbericht, p 137., über eine wasserhaltige kohlensaure Kalkerde angeführt wurde, kann noch folgende Beobachtung von

---

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. V. 236.
**) A. a. O. IV. 208.
***) Pharm. Centralblatt, III. 193.

Bauer *) hinzugefügt werden. Derselbe fand, dafs eine Lösung von kohlensaurem Natron, welches auf pyrochemischem Wege bereitet, aber mehrere Male umkrystallisirt worden war, die $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts Salz enthielt, eine kleine Menge eines blendend weifsen, krystallinischen Pulvers absetzte, während sie einer Temperatur von ungefähr +3° ausgesetzt war. Diese Substanz bestand aus 34,10 kohlensaurem Kalk, 36,2 kohlensaurem Natron und 29,8 Wasser, $= \dot{Na}\ddot{C} + \dot{Ca}\ddot{C} + 5\dot{\bar{H}}$. Dieselbe Verbindung ist als Mineral gefunden worden (Jahresb. 1828, p. 178.). Eine kleine Abweichung im Wassergehalt ist wohl eine Folge eines Fehlers im Versuche auf der einen oder der anderen Seite. Die fossile Verbindung enthielt 6 Atome Wasser.

Phosphors. Ammoniak-Talk u. phosphorsaures Ammoniak-Mangan.

Otto **) hat die phosphorsaure Ammoniak-Talkerde analysirt, und hat dafür dieselbe Zusammensetzung wie Wach ***) gefunden, nämlich $Mg^2\dddot{\bar{P}} + \bar{N}H^3 + 7\dot{\bar{H}}$. Derselbe fand, dafs das Manganoxydul ein ähnliches Salz bilde. Es wird auf dieselbe Art dargestellt, am besten in der Wärme. Wenn zu dem Gemische von Chlormangan und phosphorsaurem Natron Ammoniak gesetzt wird, so ist der sich bildende Niederschlag zuerst schleimig, wird aber bald blättrig krystallinisch, wie das Talkerdesalz. Bisweilen erhält man ihn roth. Er hat ganz dieselbe Zusammensetzungsformel.

Chloraluminium mit Krystallwasser.

v. Bonsdorff †) hat gefunden, dafs das Chloraluminium, erhalten durch Auflösung von Thonerdehydrat in Salzsäure, durch freiwillige Verdunstung

*) Poggend. Annalen, XXIV. 367.
**) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VI. 288.
***) Jahresb. 1832, p. 146.
†) Privatim mitgetheilt.

in trockner Luft, z. B. in einem geheitzten Zimmer bei —15° bis 20° kalter äufserer Luft, in regulären sechsseitigen Prismen mit rhomboëdrischen Endflächen krystallisirt erhalten werden kann. Im Glühen wird es zersetzt und in Thonerde verwandelt, welche die Form der Krystalle ganz unverändert beibehält. Es besteht aus 11,33 Aluminium, 43,97 Chlor und 44,70 Wasser, $=AlCl^3+12\dot{H}$.

Chloraluminium mit Ammoniak u. mit Phosphorwasserstoff.

H. Rose *) hat das Verhalten des wasserfreien Chloraluminiums zu Ammoniak und Phosphorwasserstoff untersucht. Beide daraus hervorgehende Verbindungen sind fest und sublimirbar. Es ist schwer, das Chloraluminium völlig mit den Gasen zu sättigen, weshalb bei der Analyse Resultate erhalten wurden, die nicht genau mit gewöhnlichen Verbindungs-Proportionen übereinstimmten.

Eisenchlorid mit Phosphorwasserstoff u. mit Ammoniak.

Derselbe **) fand ferner, dafs sich Eisenchlorid mit Ammoniakgas zu einer rothen, im Wasser löslichen Masse verbindet, die theilweise sublimirbar ist, indem sie sich in ein Doppelsalz verwandelt und Eisenchlorür zurückläfst. Sie ist im Wasser löslich und wird an der Luft feucht. Sie besteht aus 90,34 Chlorid und 9,66 Ammoniak, $=FeCl^3+NH^3$, enthält also ein einfaches Ammoniak-Atom. Mit Phosphorwasserstoff ist das Eisenchlorid nicht verbindbar. Es entsteht damit Salzsäure und Phosphoreisen $=FeP$.

Berlinerblau.

Liebig ***) gibt folgende Bereitungsart des Berlinerblaus als besonders vortheilhaft und als diejenige an, wodurch das sogenannte Pariserblau erhalten wird. Man löst 11 Theile Eisenvitriol in

*) Poggend. Annalen, XXIV. 295.
**) A. a. O. pag. 301.
***) A. a. O. pag. 364.

Wasser, theilt die Lösung in zwei Hälften, setzt zu der einen 2 Theile Salzsäure, und dann so viel von einer Chlorkalk-Lösung, dafs alles Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt wird; alsdann mischt man die andere Hälfte der Vitriollösung hinzu, und fällt das Gemisch mit einer Lösung von 10 Th. Cyaneisenkalium. — Auch kann man die Vitriollösung mit der vom Cyaneisenkalium vermischen, und dann erst die Chlorkalklösung zusetzen, bis das Gemisch tief dunkelblau geworden ist, worauf man so viel Salzsäure zusetzt, dafs das Gemische sauer wird; alsdann filtrirt man, wäscht aus und vermischt die Farbe vor dem Trocknen mit ein wenig Gummiwasser, wodurch sie sich nachher besser im Wasser vertheilt.

Duflos *) hat das im vorigen Jahresbericht, p. 147., erwähnte, von Mosander entdeckte Salz aus Cyaneisenbarium und Cyaneisenkalium auch von seiner Seite gefunden und beschrieben. Er fand darin 3 At. Wasser. Cyaneisenbarium.

Dumas **) hat gezeigt, dafs Zinnchlorid bis zur völligen Sättigung Schwefelwasserstoff absorbirt, ohne seine Flüssigkeit zu verlieren. Dumas untersuchte nicht, ob sich hierbei Salzsäure bildete, vermuthet es aber, weil die Verbindung keinen Wasserstoff enthielt. Versucht man, sie zu destilliren, so geht Zinnchlorid über und es bleibt Musivgold zurück. In Wasser getropft, zersetzt sie sich auf dieselbe Art. Nach Dumas besteht sie aus 2 At. Zinnchlorid und 1 At. Musivgold $= \overset{\prime\prime}{Sn} + 2 Sn Cl^2$. Sie ist eine Art basischen Salzes, allein basisch durch eine Schwefelbasis. Das Quecksilber bildet mehrere solche. Zinnchlorid u. Schwefelwasserstoff.

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. V. 233.
**) Journ. de Ch. medic. VIII. 748.

Zinnchlorid u. Phosphorwasserstoff.

Nach H. Rose *) absorbirt das Zinnchlorid Phosphorwasserstoff, ohne davon zersetzt zu werden. Die Verbindung ist fest. Wasser entwickelt daraus, wie gewöhnlich, Phosphorwasserstoffgas, und versucht man sie zu sublimiren, so erhält man Salzsäure und Phosphor, und es bleibt Zinnchlorür zurück. Sie besteht aus 1 Doppelatom Phosphorwasserstoff und 3 At. Zinnchlorid $= \text{PH}^3 + 3\text{SnCl}^2$.

Bei dieser Gelegenheit untersuchte Rose auch die Verbindung des Zinnchlorids mit Ammoniak; er fand seine früheren Versuche, die $\text{SnCl} + \text{NH}^3$ gaben (Jahresb. 1831, p. 155.), völlig richtig, dagegen die Angabe von Persoz (Jahresb. 1832, p. 153.), dafs sie 2 Doppelatome Ammoniak enthalte, unrichtig.

Zinnchlorür.

Vogel **) hat die reducirende Wirkung des Zinnchlorürs auf verschiedene Metall-Oxyde und Salze untersucht. Er fand, dafs es die Verbindungen des Quecksilbers mit Sauerstoff, Schwefel und Chlor, besonders mit Hülfe der Wärme, zu metallischem Quecksilber reducirt. Wird dem Quecksilberoxyd nicht Salzsäure zugesetzt, so ist das reducirte mit vielem basischen Zinnsalz gemengt. Zinnober veranlafst die Entwickelung von Salzsäure und Schwefelwasserstoff; die Producte dieser Zersetzung sind verwickelt. — Quecksilbercyanid gibt viel Blausäure und einen schwarzen Niederschlag, den Vogel für ein Gemenge von metallischem Quecksilber und Zinnoxyd hält, der aber gewifs etwas Anderes ist. Die Bleioxyde geben Zinnoxyd und Chlorblei. Quecksilberoxyd und seine Salze werden zu Oxy-

*) Poggend. Annalen, XXIV. 159.

**) Journ. de pharm. XVIII. 295.

dul und entsprechenden Verbindungen reducirt. Sein Verhalten zu Wismuthoxyd ist schon angegeben.

Chlorblei, dessen Löslichkeit in Wasser u. Alkohol.

Von Bischof *) ist die Löslichkeit des Chlorbleis in kaltem Wasser bestimmt worden. Nach ihm löst es sich nur sehr langsam bis zur völligen Sättigung auf, und zu 1 Th. Chlorblei sind 135 Th. Wasser erforderlich. Salzsäure oder Chlorcalcium im Wasser vermindern bedeutend die Löslichkeit des Salzes, besonders das Chlorcalcium, welches aus der gesättigten Lösung den gröfsten Theil des aufgelösten niederschlägt. Alkohol von 94 Proc. löst nichts auf; Alkohol von 76 Proc. etwas weniges, und noch schwächerer um so mehr, je wasserhaltiger er ist.

Doppelsalz von Essigsäure mit Kupferoxyd u. Kalk.

Ein Doppelsalz von essigsaurem Kupferoxyd mit essigsaurer Kalkerde ist von Ettling **) beschrieben und analysirt worden. Dieses Salz bildet grofse, schöne, dunkelblaue Krystalle, und wird leicht erhalten, wenn die Auflösungen beider Salze in richtigem Verhältnifs mit einander vermischt werden. Es besteht aus $\dot{Ca}\bar{A} + \dot{Cu}\bar{A} + 8\dot{H}$.

Cyanquecksilber, Bereitungsart.

Die im Jahresbericht 1832, p. 187., angegebene Bereitungsweise des Cyanquecksilbers ist von Duflos ***) wesentlich verbessert worden durch Anwendung von Cyaneisenbarium oder Cyaneisenblei. Zu $37\frac{1}{2}$ Th. trocknem schwefelsauren Quecksilberoxyd mischt man entweder 34 Th. Cyaneisenbarium oder 43 Th. Cyaneisenblei und das 10fache Gewicht kochenden Wassers, und kocht die Masse $\frac{1}{2}$ Stunde lang. In der Auflösung erhält man reines Cyanquecksilber, welches man durch Abdampfen krystal-

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 77.
**) Annalen der Pharm. I. 296.
***) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. V. 212 u. 236.

lisirt, und auf dem Filtrum bleibt schwefelsaurer Baryt oder schwefelsaures Bleioxyd mit Eisencyanür, welches allmälig in basisches Berlinerblau übergeht.

Chromsaures Quecksilberoxydul.

Marx *) gibt an, daſs, wenn man eine Auflösung von neutralem chromsauren Kali mit einer sauren Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul fällt, die Flüssigkeit bald nachher veilchenblau werde und salpetersaures Chromoxyd enthalte, dadurch gebildet, daſs sich das Oxydul, auf Kosten einer Portion Chromsäure, zu Oxyd oxydirt hat.

Ameisensaures Quecksilberoxydul.

Göbel **) hat das Verhalten der Ameisensäure zu den Oxyden des Quecksilbers studirt. Ameisensäure löst Quecksilberoxyd auf, wenn sie wohl mit einander vermischt werden und man keinen Oxyd-Ueberschuſs anwendet. Diese Auflösung enthält ein Oxydsalz, welches jedoch nicht in fester Form darstellbar ist, und selbst in dieser Auflösung sich bald zersetzt, unter Entwickelung von Kohlensäuregas und Absetzung von Krystallschuppen von ameisensaurem Quecksilberoxydul, mit denen sich die ganze Flüssigkeit erfüllt; wird die saure Flüssigkeit von diesen ausgepreſst, so kann sie zur Bereitung von noch mehr Oxydulsalz angewendet werden. Wird die Flüssigkeit gelinde erwärmt, bis sich Kohlensäuregas zu entwickeln anfängt, so geht die Umwandlung in Oxydulsalz um so rascher vor sich. Das ameisensaure Quecksilberoxydul bildet weiſse, atlasglänzende Krystallschuppen, die reguläre sechsseitige Tafeln sind; es muſs im Dunkeln und sehr rasch getrocknet werden, weil es im feuchten Zustande und durch den Einfluſs des Tageslichtes unter Abscheidung von metallischem Quecksilber zersetzt wird.

---

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VI. 107.

**) A. a. O. V. 154.

In trocknem Zustande geschieht dieſs nur sehr langsam. Bei +17° bedarf es 520 Th. Wassers zur Auflösung; in warmem Wasser ist es viel löslicher, fängt aber dabei an zersetzt zu werden, und in der Siedhitze ist diese Zersetzung so vollständig, daſs alles Quecksilber metallisch niedergeschlagen wird, und die Flüssigkeit dann nur Ameisensäure enthält. Bei dieser Zersetzung entwickelt sich Kohlensäuregas, und es wird die Hälfte der Ameisensäure zerstört.

Ameisensaures Silberoxyd.

Göbel hat ferner gezeigt, daſs ameisensaures Silberoxyd erhalten wird, wenn man mit etwas überschüssiger Ameisensäure versetztes ameisensaures Kali mit einer etwas concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt; das ameisensaure Silberoxyd scheidet sich dabei in kleinen sechsseitigen und schiefen vierseitigen Tafeln ab. Waren die Flüssigkeiten sehr verdünnt, so schlug sich nichts nieder; waren sie es zu wenig, so gestand das Ganze zu einem käseartigen Magma. Das Salz hat wenig Beständigkeit, am Licht färbt es sich und wird beim Trocknen bleigrau. Beim gelinden Erhitzen wird es wie das Quecksilbersalz zersetzt.

Platinchlorid mit Kalkwasser.

Nach Herschel's *) Beobachtung entsteht in einer Auflösung von Platin in Königswasser, welche man mit Kalkhydrat gesättigt, filtrirt und mit Kalkwasser vermischt hat, im Dunkeln kein oder nur ein sehr geringer Niederschlag; wird das Gemisch aber in den Sonnenschein gestellt, so bildet sich in Menge ein blaſsgelber, fast weiſser Niederschlag. Auch durch das Tageslicht wird derselbe hervorgebracht, aber nur langsam. Er entsteht nur durch den Einfluſs des violetten Lichtes; er bildet sich daher nicht,

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. V. 262.

wenn die Flüssigkeit von einem rothen oder gelben Medium umgeben ist. Herschel hält mit Unrecht diesen Niederschlag für eine Verbindung blofs von Platinoxyd mit Kalkerde. Er ist in Salpetersäure löslich und fällt mit salpetersaurem Silber die gewöhnliche Verbindung von Chlorsilber und Platinoxyd, die Herschel für eine Verbindung von Silberoxyd mit Platinoxyd hält. Döbereiner *) dagegen gibt an, sie sei eine Verbindung von $PtCl^2 + \ddot{P}t + 2\dot{C}a$, ohne jedoch zu sagen, wie er zu diesem Resultat gekommen ist.

Verbindungen des Platins mit Jod.

Lassaigne **) hat die Verbindungen des Platins mit Jod untersucht. Es ergab sich dabei, dafs beide Körper nicht direct mit einander verbindbar sind. Wie lange man auch Platinschwamm mit Jod und Wasser kochen mag, so bildet sich keine Verbindung; auch dann nicht, wenn man das Platin mit einem verdünnten Gemische von Jodwasserstoffsäure und Salpetersäure behandelt. Die einzige Art, die zum Ziel führt, ist die Zersetzung der entsprechenden Chlorverbindungen mit Jodkalium.

Platinjodür.

Platinjodür, PtJ, wird erhalten durch Digeriren von Platinchlorür mit einer etwas concentrirten Auflösung von Jodkalium, oder durch $\frac{1}{4}$stündiges Kochen damit. Das Chlorür wird dabei in ein schwarzes schweres Pulver verwandelt, welches nach dem Auswaschen mit Wasser nichts Anderes als Platin und Jod enthält. Nach dem Trocknen bildet es ein kohlschwarzes Pulver, welches die Finger schwärzt, keinen Geruch und Geschmack hat, in der Luft unveränderlich und im Wasser und Alkohol unlöslich ist. Ungefähr bei dem Siedepunkt des Quecksilbers

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VI. 293.
**) Annales de Ch. et de Ph. LI. 113.

wird es in Jod und Platin zersetzt. In Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure ist es unlöslich. Jodwasserstoffsäure färbt sich roth damit, was, nach Lassaigne's Ansicht, in Folge der Bildung von Jodid und Reduction von Platin geschieht, indem er hinzufügt, dafs es sich in diesem Falle wie Salzsäure zu Platinchlorür verhalte. Diefs ist unrichtig. Salzsäure löst das Chlorür mit rother Farbe; wahrscheinlich ist dasselbe mit dem Jodür und Jodwasserstoffsäure der Fall. Bestimmte Verbindungen mit anderen Jodüren konnten nicht hervorgebracht werden, wiewohl es schien, als habe Jodkalium die Eigenschaft, bei langem Kochen etwas Jodür aufzulösen; denn die Auflösung wurde gelbroth und das Jodkalium krystallisirte nachher blafsgelb.

Platinjodid u. dessen Doppelsalze.

Platinjodid, PtJ^2, wird erhalten, wenn ein bis zur völligen Neutralität abgedampftes Platinchlorid in Wasser gelöst und mit Jodkalium vermischt wird. Die Flüssigkeit wird ohne Niederschlag weinroth; erhitzt man sie aber, so trübt sie sich und setzt Platinjodid ab. Enthält sie überschüssige Säure, so entwickelt sich dabei viel Jod, sonst nicht. Das gefällte Jodid wird ausgewaschen und getrocknet. Es ist schwarz, schwärzt ab, ist etwas krystallinisch, und sieht dann wie gestofsener Braunstein aus. Es ist in Wasser unlöslich, und wird davon nicht zersetzt, wie lange man es kochen mag *). In Alkohol ist es ein wenig löslich; beim Verdunsten der

*) Ce fait, sagt Lassaigne, est contradictoire à celui qu'a annoncé M. Berzelius dans son Traité de Chimie IV. 443. Ich bin jedoch nur Lassaigne's Angabe gefolgt, welcher im Journ. de Ch. medic. V. 334. äufsert: Si l'on expose cette liqueur colorée à l'action de la chaleur, elle se trouble, laisse degager des vapeurs violettes et abandonne un jodure de platine à proportions définies. Erst in dieser letzteren Abhand-

Lösung bleibt nur Jodür zurück. Bis zu +131° erhitzt, fängt es schon an in Jodür verwandelt zu werden. Von Säuren wird es nicht zersetzt, von Chlor wird es langsam in Chlorid verwandelt.

Durch Digestion mit Jodkalium bildet es ein Doppelsalz, $KJ + PtJ^2$, dessen Lösung dunkelroth ist, und die kleine 4seitige, rechtwinklige Prismen mit 4flächiger Zuspitzung absetzt; in Alkohol ist es unlöslich. Das Natriumsalz ist zerfliefslich und in Alkohol löslich. Das Ammoniumsalz krystallisirt in kleinen, dunkelbraunen, quadratischen Tafeln. Die Doppelsalze mit Barium und Zink sind zerfliefslich. In Jodwasserstoffsäure ist das Platinjodid löslich, und wird die Lösung im luftleeren Raum abgedampft, so krystallisirt saures Platinjodid, bestehend aus $PtJ^2 + HJ$. Dieses Salz bildet feine, schwarze Nadeln, ist geruchlos, schmeckt herbe und zusammenziehend, nicht sauer, und wird an der Luft etwas feucht. Bei der Destillation gibt es Jodwasserstoffsäure und Jod, und hinterläfst Platin von der Form der Krystalle. Mit einer Basis versetzt, gibt es ein, nach der Formel des Kaliumsalzes zusammengesetztes Doppelsalz.

Titanchlorid mit Ammoniak u. mit Phosphorwasserstoff.

H. Rose *) hat das Verhalten des Titanchlorids zu Phosphorwasserstoff und Ammoniak untersucht. Das Phosphorwasserstoffgas wird ohne Zersetzung vom Chlorid absorbirt. Es wird anfänglich butterartig, gelb, und verwandelt sich alsdann in ein trocknes, braunes Pulver, welches an der Luft raucht. Es dauert lange, bis das Chlorid mit Gas gesättigt ist. Rose hat diese Verbindung nicht analysirt.

Von

lung erklärt Lassaigne, dafs die Entwickelung von Jod von einem Ueberschufs von Säure herrühre.

*) Poggend. Annalen, XXIV. 14.

Von Wasser wird sie unter Entwickelung des Gases zersetzt. Beim Erhitzen sublimirt sich ein Theil mit Hinterlassung von reducirtem Titan und Entwikkelung von etwas Salzsäure- und Phosphorwasserstoffgas. Das Sublimat ist citrongelb und hat eine andere Zusammensetzung; es besteht nämlich aus Titanchlorid und einer ganz neuen Verbindung aus 1 At. Chlorwasserstoffsäure und 1 At. Phosphorwasserstoff, $PH^3 + ClH$, entsprechend den krystallisirten Verbindungen, welche Brom- und Jod-Wasserstoffsäure mit Phosphorwasserstoff bilden. Das Sublimat bestand aus $PH^3 ClH + 3 Ti Cl^3$, und verhielt sich zu Reagentien wie das unsublimirte. Bei wiederholter Sublimation erlitt es eine neue Zersetzung, mit Hinterlassung von Titan. — Die Verbindung des Titanchlorids mit Ammoniak ist ebenfalls braun. Nach Rose's Analyse ist sie $Ti Cl + 2 NH^3$, entgegen der Angabe von Persoz (Jahresbericht 1832, p. 152., wo ich auch zeigte, daſs letzterer sein Resultat nach einem falschen Atomgewicht vom Titan eingerichtet hatte). Das Chlortitan-Ammoniak erleidet dieselbe Art von Zersetzung, wie das vorhergehende, es wird Titan reducirt, und das Sublimat ist ein Doppelsalz von Chlorammonium und Titanchlorid.

Antimonsuperchlorid mit Phosphorwasserstoff u. mit Ammoniak.

Rose *) hat ferner gezeigt, daſs das Antimonsuperchlorid Phosphorwasserstoff absorbirt und damit einen rothen festen Körper bildet, unter Entwickelung von ein wenig Salzsäure. Wasser entwickelt das Gas wieder daraus. Mit Ammoniak gibt das Superchlorid eine Verbindung, die bräunlich ist, aber bei der Sublimation weiſs wird, ohne sonst zersetzt zu werden. Sie ist ziemlich luftbeständig.

*) Poggend. Annal. XXIV. 165.

Doppelsalz von saurem weins. Kali u. arseniger Säure.

Durch Auflösung von arseniger Säure in saurem weinsauren Kali hat Mitscherlich *) ein dem Tartarus antimonialis ganz analog zusammengesetztes, aber anders krystallisirtes Doppelsalz erhalten.

Chemische Analyse. Silberprobirung auf nassem Wege.

Die im Jahresb. 1832, p. 191., erwähnte Anweisung über die Silber-Probirung auf nassem Wege ist nun herausgekommen unter dem Titel: Instruction sur l'essai des matières d'argent par la voie humide; par M. Gay-Lussac, membre de l'institut etc. Publiée par la commission des monnaies et médailles. Paris de l'imprimerie royale. 1832 **). Da ich bereits am angeführten Orte das Prinzip dieser Probir-Methode mitgetheilt habe, so brauche ich, in Betreff der genauen Beschreibung des Einzelnen, hier nur auf diese Arbeit zu verweisen. Die Direktion der königl. Münze in Stockholm hat von Paris den vollständigen Apparat für diese Probirung kommen lassen, um sie wahrscheinlich ebenfalls einzuführen.

Fällung von Verbindungen aus einem Lösungsmittel, worin sie ungleich löslich sind.

Gay-Lussac ***) hat auf ein, wie er glaubt, früher nicht angewandtes Mittel, gewisse Körper von einander zu trennen, aufmerksam gemacht. Es gründet sich auf folgenden Umstand: wenn eine Verbindung in einer stärkeren Säure, zum Beispiel Salpetersäure oder Salzsäure, aber nicht in Essigsäure löslich ist, und aufser diesem noch ein anderer auch in Essigsäure löslicher Körper von der Salz-

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 205.

**) Von Liebig im Deutschen herausgegeben unter dem Titel: Vollständiger Unterricht über das Verfahren, Silber auf nassem Wege zu probiren, von Gay-Lussac. Mit 6 Kupfern. Braunschweig 1833.

***) A. a. O. XLIX. 323.

säure aufgenommen ist, so kann der erstere durch Zusatz von essigsaurem Kali gefällt werden, während der letztere aufgelöst bleibt. Sind z. B., sagt Gay-Lussac, in Salzsäure phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaurer Kalk aufgelöst, und man setzt zu dieser Lösung essigsaures Alkali, so wird das phosphorsaure Eisenoxyd niedergeschlagen und der phosphorsaure Kalk bleibt aufgelöst. — Dafs dieses Prinzip zur Scheidung von Körpern zuweilen anwendbar sei, erleidet keinen Zweifel; es ist aber höchst unsicher, wovon das von Gay-Lussac angeführte Beispiel einer der besten Beweise ist. Lange vor ihm hat sich Mitscherlich dieser Eigenschaft der Essigsäure bedient, um aus einer Lösung, die Phosphorsäure oder Arseniksäure enthält, vermittelst essigsauren Bleioxyds diese Säuren in einem bestimmten Verbindungspunkt mit dem Blei auszufällen, darauf gegründet, dafs Essigsäure das arseniksaure oder phosphorsaure Bleioxyd nicht weiter als bis zur Bildung des gewöhnlichen basischen Salzes zu zersetzen vermag; aber mit essigsaurem Baryt wollte es nicht glücken, da dieser Gemenge von basischem und neutralem Salz niederschlug, je nach der gröfseren oder geringeren Menge von freier Säure in der Flüssigkeit. In dem von Gay-Lussac angeführten Beispiel können das phosphorsaure Kalk- und Eisen-Salz nur in zwei Fällen richtig getrennt werden, nämlich 1) wenn das Eisenoxydsalz als basisches Salz niedergefallen ist und dabei hinreichend viel Phosphorsäure in der Flüssigkeit gelassen hat, um mit der Kalkerde ein saures Salz zu bilden; oder 2) wenn die Menge des Eisenoxyds so grofs ist, dafs es als basisches Salz alle Phosphorsäure mit niederschlägt. Zwischen diesen beiden Voraussetzungen erhält man in dem Niederschlag stets mehr oder

weniger phosphorsauren Kalk, worauf eben sowohl auch die ungleiche Reichhaltigkeit der Flüssigkeit an Essigsäure und ihre Concentration Einflufs hat. Es würde also oft zu Irrthümern führen, wollte man sich in anderen Fällen, als solchen, wo sie nur der einzige Ausweg bleiben, solcher indirecter Mittel bei analytischen Untersuchungen bedienen. Im Uebrigen macht Gay-Lussac noch darauf aufmerksam, dafs man aus einer Lösung, aus der man mit Schwefelwasserstoff die gewöhnlich dadurch fällbaren Metalle gefällt hat, nach Zusatz von essigsaurem Kali bis zur völligen Sättigung der Mineralsäure mit Alkali, auch solche niederschlagen könne, die sonst von diesem Gas nicht gefällt werden, wie namentlich Eisen; dafs Mangan und Zink aus ihren essigsauren Salzen gefällt werden, war schon früher bekannt.

Trennung von Thonerde und Beryllerde.

Berthier *) hat die Anwendung der schwefligen Säure als ein chemisches Scheidungsmittel kennen gelehrt, welches von grofsem Werth zu sein scheint. Die Fälle, wo er sie anwendet, sind folgende:

1) Zur Trennung von Thonerde und Beryllerde. Nachdem man bei der Analyse des Berylls diese beiden Erden abgeschieden, zur Abscheidung des Eisens in kaustischem Kali aufgelöst und wieder niedergeschlagen hat, rührt man sie noch feucht mit Wasser an, und leitet einen Strom von Schwefligsäuregas hinein (entwickelt aus Schwefelsäure und Kohle), bis alles aufgelöst ist. Wird nun diese Auflösung in einem Kolben gekocht, so lange als sich noch schweflige Säure entwickelt, so fällt die Thonerde als ein ziemlich schweres, basisches Salz nieder, und die Beryllerde bleibt aufgelöst. Diese Me-

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 362.

thode scheint schärfer zu sein, als die gewöhnliche mit kohlensaurem Ammoniak, so viel ich aus einem, von Dahlström in meinem Laboratorium angestellten Versuch schliefsen kann.

Trennung der Zirkonerde von Eisenoxyd.

2) Zur Trennung von Zirkonerde und Eisenoxyd. Bekanntlich ist diefs lange eine schwierige Aufgabe gewesen, deren Lösung jedoch auf einigen Umwegen vollkommen gelang. Die Methode von Berthier aber scheint alle übrigen zu übertreffen. In eine eisenhaltige Zirkonerde-Lösung leitet man bis zur völligen Sättigung Schwefelwasserstoffgas, fällt dann mit Ammoniak und läfst die Flüssigkeit sich klären. Auch kann man direct mit einem Gemische von Ammoniak und Ammonium-Sulfhydrat (Hydrothionammoniak) fällen; aber in beiden Fällen mufs die Flüssigkeit nach dem Klären gelblich sein und überschüssiges Schwefelsalz enthalten, weil sonst nicht alles Eisen in Schwefeleisen verwandelt ist. Man giefst die klare Flüssigkeit, so weit es geht, ab, und übergiefst sogleich in der Flasche den Rückstand mit einer Auflösung von schwefliger Säure in Wasser. Das Schwefeleisen löst sich sogleich auf, und die Zirkonerde bleibt zurück. Die Flüssigkeit mufs überschüssige schweflige Säure enthalten. Beträgt diese zu viel, so wird ein wenig Zirkonerde aufgelöst, welche durch Kochen der Flüssigkeit wieder erhalten wird, ebenfalls eisenfrei. Die ungelöste Erde wird alsdann gut ausgewaschen; sie enthält nun nichts Fremdes, aufser etwas mechanisch eingemengten Schwefel, der im Glühen weggeht.

Trennung von Titansäure u. Eisenoxyd.

3) Ganz auf dieselbe Art wird Titansäure von Eisenoxyd getrennt, mit dem Unterschiede, dafs erstere in schwefliger Säure vollkommen unlöslich ist.

Trennung von Chromoxyd u. Eisenoxyd.

4) Wird ein eisenhaltiges Chromoxydhydrat in schwefliger Säure aufgelöst und in einer Retorte ge-

kocht, bis alle schweflige Säure ausgetrieben ist, so fällt das Chromoxyd nieder und das Eisen bleibt als Oxydulsalz aufgelöst.

5) Berthier gibt an, dafs Schwefelzink, so wie alle Schwefelmetalle, die Schwefelwasserstoff entwikkeln, selbst die von Kobalt und Nickel, von schwefliger Säure aufgelöst werden. Da Schwefelzink wenig oder nicht von anderen Säuren angegriffen wird, so könnte diese Beobachtung für die Analyse anwendbar werden; allein ich habe gefunden, dafs wenigstens das natürlich vorkommende Schwefelzink in schwefliger Säure unlöslich ist.

Trennung von Blei- u. Wismuthoxyd.

Es sind schon mehrere, nur unvollkommen zum Ziel führende Wege zur Trennung von Bleioxyd und Wismuthoxyd versucht worden. Einen neuen hat Aug. Stromeyer *) angegeben, der vielleicht dem Zweck vollkommen entspricht. Man löst beide

*) Poggend. Annalen, XXVI. 553. — Stromeyer führt hier an, in meinem Lehrbuche, so wie auch in anderen, sei angegeben, das Wismuthoxyd werde von kaustischem Alkali aufgelöst. Dieser Fehler, der bereits in der französischen Auflage berichtigt ist, und der durch Compilation von anderen, älteren Verfassern entstanden war, ist, wie vielleicht viele andere, seit der ersten Auflage stehen geblieben, ohne von mir bei der Redaction der neueren bemerkt zu werden, bis ich von H. Rose darauf aufmerksam gemacht wurde. Ich habe jedoch unterdessen selbst eine Untersuchung angestellt, um zu finden, ob das Wismuth, ähnlich den Oxyden des Zinns, einige Tendenz zeige, eine Säure zu bilden; dabei ergab es sich aber, dafs es auf nassem Wege mit Alkali ganz unvereinbar ist, so wie es sich auch nach dem Zusammenschmelzen mit Salpeter und Kalihydrat in der alkalischen Flüssigkeit ganz unlöslich und ganz in demselben Zustande, wie vorher, zeigte. Diese Versuche wurden im Zusammenhang mit denjenigen angestellt, die in den Abhandlungen der königl. Akad. d. Wissensch. für 1813 enthalten sind, wurden aber nicht beschrieben, weil sie ohne Resultat ausfielen.

Oxyde in Salpetersäure auf, versetzt die Lösung mit kaustischem Kali im Ueberschufs und kocht sie damit, wobei das Wismuthoxyd, welches anfangs als Hydrat niederfiel, sein Wasser verliert und in Gestalt eines gelben Pulvers zurückbleibt, welches nach dem Auswaschen und Trocknen im Glühen nichts verliert. Das Bleioxyd löst sich im Kali auf; diese Auflösung wird mit Säure so gesättigt, dafs sich das Oxyd wieder auflöst, worauf es mit oxalsaurem Alkali niedergeschlagen wird. Die Auflösung, woraus das Wismuthoxyd niedergeschlagen wird, darf keine Salzsäure enthalten, weil der Niederschlag sonst eine gewisse Menge davon aufnimmt, die nicht durch Kali ausziehbar ist.

Kupfer in Blei vor dem Löthrohr zu entdecken.

Bekanntlich ist es schwierig, vor dem Löthrohr die Reaction des Kupfers zu erhalten, wenn dasselbe mit Blei oder Wismuth gemischt ist. Diese Schwierigkeit hat Plattner *) wegzuräumen gesucht. Man reducirt das kupferhaltige Bleioxyd oder Bleimetall auf der Kohle zu einem kleinen geschmolzenen Korn. Ungefähr doppelt so viel Borsäure dem Gewicht nach wird in einer Grube auf der Kohle zu Glas geschmolzen und das Korn so darauf gelegt, dafs es halb die Säure, halb die Kohle berührt. Nun wird behutsam darauf geblasen. Das Blei oxydirt sich allein und löst sich in der Säure auf, die dasselbe nicht leicht im Reductionsfeuer fahren läfst. Auf diese Weise läfst sich das Blei so oxydiren, dafs das zurückbleibende kleine Korn hinreichend stark kupferhaltig wird, um bei der Probe mit Phosphorsalz und Zinn die eigenthümliche Kupferreaction zu geben.

Fällung von

v. Kobell **) macht aufmerksam auf die Ei-

*) Pharm. Centralbl. III. 859.

**) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 297.

Silicaten aus Salzsäure durch kohlens. Kalk.

genschaft der kohlensauren Kalkerde, aus der sauren Lösung, die nach Auflösung gewisser, mit Alkali gebrannter Mineralien in hinreichend verdünnter Salzsäure erhalten wird, bestimmte Verbindungen von Kieselerde mit Thonerde und Eisenoxyd niederzuschlagen. So wird z. B. aus einer solchen Auflösung vom Granat eine Verbindung gefällt, die $\dddot{Al}\dddot{Si}$ ist, aus einer Auflösung vom Ilvait $\dot{Fe}\dddot{Si}^2$, und aus einer Auflösung vom Humboldtilith $\dddot{Al}\dddot{Si}^4$.

Apparat zum Trocknen.

Ich habe einen Apparat beschrieben zum Trocknen von Substanzen, die bei Analysen gewogen werden sollen, der mir seinen Zweck gut zu erfüllen scheint und wohl ein unentbehrliches Instrument in einem Laboratorium werden möchte *). Er besteht aus einem kleinen, doppelten kupfernen Kessel mit grofsem und oben bedecktem Zwischenraum, in welchem Wasser im Kochen erhalten wird. Der innere Kessel ist zum Trockenraum bestimmt. Um daselbst den bei jedem Trocknen so wesentlichen Luftwechsel zu bewirken, ist ein Kupferrohr angebracht, welches sich aufserhalb des äufseren Kessels öffnet, eine Windung in dem Zwischenraum zwischen beiden Kesseln macht und in den inneren einmündet. Durch dieses Rohr wird Luft von Aufsen in den inneren Kessel geleitet, und diese Luft bei ihrem Durchgang durch das mit kochendheifsem Wasser umgebene Rohr bis zu +100° erwärmt, bevor sie zu der zu trocknenden Substanz gelangt. Der innere Kessel ist mit einem Deckel bedeckt, versehen mit einer Oeffnung zur Ableitung der Luft und Feuchtigkeit. Soll eine Substanz im inneren Kessel

*) K. Vet. Acad. Handl. för 1832, p. 142. u. Poggend. Annalen, XXVII. 304.

getrocknet werden, so wird das Wasser im äußseren über einer Spirituslampe in volles Kochen gebracht, und vermittelst des Blasebalgs des Glasblasetisches Luft zuerst durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr, und von da in das, im inneren Kessel sich öffnende Rohr geblasen, so daſs also das Trocknen in einem +100° warmen Strom von wasserfreier Luft geschieht. In Betreff der sonstigen Einzelnheiten verweise ich auf die von einer Abbildung begleitete Abhandlung.

An demselben Orte habe ich eine Methode beschrieben, vermittelst einer ganz einfachen Vorrichtung Körper einer anhaltenden bestimmten Temperatur zwischen +100° und 250° auszusetzen, muſs aber hier in Betreff der Details auf die Abhandlung verweisen.

Apparat zur Erhaltung einer unveränderlichen Temperatur zwischen +100° und 250°.

Mineralogie.

Neue Mineralien, manganhaltige.

Berthier *) hat verschiedene manganhaltige Mineralien untersucht und darunter Verbindungen gefunden, die früher nicht sicher bekannt waren. Diese sind nämlich das Superoxydhydrat und ein Oxyd-Oxydul-Silicat, zu denen noch ein drittes, wenn auch an und für sich nicht neues, doch hinsichtlich der Zusammensetzung unbekannt gewesenes Mineral gerechnet werden kann.

Mangansuperoxydhydrat.

Das erste unter diesen Mineralien ist ein Mangansuperoxyd-Hydrat, von der Zusammensetzung, wie ich sie oben, p. 122., für die von Mitscherlich künstlich hervorgebrachte Verbindung angegeben habe, nämlich $\ddot{Mn}\dot{\text{H}}$. Es ist bei Groroi im Depart. de la Mayenne, in Vicdessos, Depart. de l'Arriège, und in Cautern in Graubünden vorgekommen. Es ist nicht krystallinisch, hat eine dunkelbraune Farbe, gibt chocoladebraunes Pulver und ist ganz löcherig. Es ist mehr oder weniger mit Quarz, Thon und Eisenoxyd gemengt.

Manganoxyd-oxydul-Silicat.

Das zweite Mineral, aus Graubünden, bei Tinzen in der Nähe von Coire, ist in Farbe und Bruch dem Chromeisen ähnlich, hart, schwer und spröde. Gibt graubraunes Pulver. Nach Berthier's Analyse enthält es Manganoxyd-Oxydul und Kieselerde in einem solchen Verhältnifs, dafs der Sauerstoffgehalt des ersteren doppelt so grofs ist, als der der Kieselerde. Da Berthier das Manganoxydoxydul für eine besondere Oxydationsstufe hält, so hat es

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 79.

für ihn keine Schwierigkeit, dieses Mineral als ein basisches Silicat von diesem Oxyd zu betrachten. Gleichwohl ist es wahrscheinlich, daſs das Mineral nicht eine Zusammensetzung nach bestimmten Proportionen, sondern wohl nur ein Gemenge von Oxydul-Silicat mit Oxyd oder mit Superoxyd sei. Eine für das von Berthier gefundene Verhältniſs passende Formel wäre $Mn^3 \ddot{Si}^2 + 3 \dddot{Mn}$; bei anderen Analysen aber fand er den Sauerstoffgehalt des Manganoxyds gröſser relativ zu dem der Kieselerde.

Das Resultat der beiden Analysen war:

Manganoxydul . . .	0,707	0,589
Sauerstoffgas	0,061	0,056
Kieselerde (gelat.) . .	0,154	0,120
Eisenoxyd	0,010	0,010
Thonerde	0,010	0,010
Quarz	0,028	0,190
	0,970	0,975.

Das dritte dieser Mangan-Mineralien stammt von Kalteborn in der Nähe von Siegen, und besteht nach 2 seiner Analysen aus:

Manganoxydul	0,544	0,505
Sauerstoffgas	0,112	0,104
Thonerde	0,170	0,107
Eisenoxyd	0,050	0,057
Quarz	0,012	0,018
Wasser u. Verlust . .	0,112	0,129.

Das Bemerkenswerthe hierbei ist der Gehalt an Thonerde, die mit dem Manganoxyd verbunden ist und nicht eher aufgelöst wird, als bis das Oxyd durch Desoxydation in Säuren löslich wird, worauf sie beide zusammen aufgenommen werden. Dieses Mineral ist schwarzblau oder schwarz ins Bräunliche, und schaalig krummblättrig. Es ist nicht hart und schmutzt ab; Pulver braun. Berthier hält dieses

Mineral für eine Verbindung von Thonerde mit Mangansuperoxyd in einem solchen Verhältnifs, dafs letzteres 3 Mal so viel Sauerstoff als erstere nebst 1 Atom Wasser enthält, gemengt mit Manganoxyd- und Eisenoxyd - Hydrat. Wahrscheinlich ist auch dieses Mineral nur ein Gemenge; denn eine Verbindung von Thonerde mit einer Quantität Mangansuperoxyd, welche 3 Mal den Sauerstoff der Thonerde enthält, kann man für rein unmöglich erklären. Nimmt man dagegen an, das Eisenoxyd ersetze eine Portion Thonerde, so kommt ganz nahe die Formel $\dddot{\bar{R}} + 3\ddot{Mn} + 3\dot{\bar{H}}$ heraus, und diefs stimmt noch besser überein, wenn man dabei zugibt, dafs in dem ersten Glied auch etwas Manganoxyd mit inbegriffen sei, was wohl denkbar wäre.

Uwarowit. Unter dem Namen *Uwarowit* hat Hefs *) ein grünes Fossil von Bissersk beschrieben, welches für einen Dioptas gehalten wurde, welches aber, nach den von Hefs damit angestellten Versuchen, ein durch Chromoxyd gefärbter Granat ist. Das Mineral scheint unter die Edelsteine aufgenommen werden zu können; seinen Namen erhielt es nach dem Präsidenten der Petersburger Akademie der Wissenschaften Uwarow. Es unterscheidet sich jedoch in sofern vom Granat, dafs es selbst im strengsten Löthrohrfeuer nicht schmilzt, nicht decrepitirt, und weder Farbe noch Aussehen verändert.

Phenakit. Mit dem Beryll von Uralsk in Sibirien kommt ein Mineral vor, welches man, wegen seiner äufseren Aehnlichkeit mit rhomboëdrischem Quarz, für eine Varietät vom Quarz hielt; allein bei der Untersuchung vor'm Löthrohr fand Nordensköld **),

---

*) Poggend. Annalen, XXIV. 388.
**) Privatim mitgetheilt.

dafs es sich anders verhielt. Für sich war es zwar nicht schmelzbar, mit kohlensaurem Natron gab es aber auch kein klares Glas. In Borax und Phosphorsalz war es ebenfalls schwerlöslich. Hartwall analysirte es und fand, dafs es ein Beryllerde-Silicat war, $\dot{G}\dot{S}^2$ oder $\dddot{Be}\dddot{Si}^2$, also ein ganz neues Mineral. Es ist in platten, farblosen Rhomboëdern, ähnlich den bei Freiberg vorkommenden Kalkspathkrystallen, krystallisirt. Die Rhomboëder hatten einen spitzen Winkel von ungefähr 114°, mit dem Anlege-Goniometer gemessen; es ist etwas härter als Quarz, und wird nicht von Säuren angegriffen. Nordensköld hat dasselbe *Phenakit* von φεναξ, Betrüger, genannt.

Chloritspath.

Fiedler *) erwähnt eines noch nicht untersuchten Minerals, welches er *Chloritspath* genannt hat, und welches in Sibirien mit dem Diaspor vorkommt. Es gleicht dem Chlorit, ist aber dunkler, härter und grofsblättriger. Vor'm Löthrohr ist es nicht schmelzbar, verändert nicht sein Ansehen im Glühen und gibt wenig Wasser. Sein spec. Gew. ist 3,55. Seine Zusammensetzung ist nicht bekannt.

Bekannte Mineralien. Achner Eisenmasse.

Karsten **) hat von Neuem die bekannte Eisenmasse untersucht, die im J. 1762 beim Pflastern einer Strafse in Achen gefunden wurde, und die nun, seit 1814 erst näher beachtet, auf dem Hofe des Regierungspalastes zu Achen liegt. Zuerst wurde sie von Klaproth, und kurz darauf von Monheim in Achen untersucht. Letzterer fand 15 proc. Arsenik darin, und dieser Arsenikgehalt, den Klaproth nicht gefunden hatte, wurde von Stromeyer

*) Poggend. Annal. XXV. 327.

**) Archiv für Mineralogie, Geognosie etc. von Karsten. V. 297.

bestätigt. Karsten hat diesen Arsenikgehalt auf den Wegen, auf denen die Gegenwart dieses Metalls der Entdeckung nicht entgehen darf, vergebens gesucht. Daraus wird es wahrscheinlich, dafs die von Monheim und Stromeyer untersuchten Stücke eine zufällige Einmischung von Arsenikkies enthalten haben *). Zu den mancherlei Vermuthungen über die Abstammung dieser Eisenmasse hat Karsten noch die hinzugefügt, dafs sie eine sogenannte Ofensau sei. Da Karsten ihr Gewicht zu 7,500 Pfund berechnet, so fragt man billig, wie der Hohofen ausgesehen habe, in dem sich eine so grofse Ofensau bilden konnte. — Aus eigener Erfahrung kann ich hinzufügen, dafs die Kruste von oxydirtem Eisen, womit diese Eisenmasse überkleidet ist, vor'm Löthrohr nicht die geringste Spur von Arsenikgeruch gibt, weder für sich, noch im Reductionsfeuer mit Borsäure.

Gediegen oder Meteor-Eisen, Molybdän und Kupfer enthaltend.

In einer der vorhergehenden ähnlichen, für Meteoreisen angesehenen Eisenmasse von unbekannter Abstammung hat Stromeyer **) aufser Nickel und Kobalt, auch Molybdän und Kupfer gefunden, die bisher noch nicht in Meteorsteinen vorgekommen waren. Nachdem die Masse vom Mechanikus Apel in Göttingen angekauft und zum Theil in einzelnen Stufen von ihm wieder verkauft worden war, zeigte man bei der Versammlung der deutschen Naturforscher in Wien im Sept. 1832 an, dafs sie auch Silber enthalte, und die vorherrschende Ansicht über

*) Zu einer solchen Vermuthung hat Monheim's Angabe, dafs wirklich Arsenikkies darin enthalten gewesen sei, gegründete Veranlassung gegeben (s. dessen Schrift: die Heilquellen von Achen, Burtscheid etc. Achen u. Leipzig 1829, p. 158.).

**) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 439. V. 111.

die Natur der Eisenmasse schien dahin zu gehen, dafs sie nicht Meteoreisen, sondern eine Eisensau sei.

Natürliche Arsenikmetalle.

Unter H. Rose's Leitung hat Ernst Hofmann *) verschiedene natürlich vorkommende Arsenikmetalle, nämlich die Biarsenieta von Eisen, Nikkel und Kobalt untersucht. Aufser diesen Metallen und Arsenik fand er variirende Mengen von Schwefel darin, dessen Gegenwart er der Einmischung von Schwefelmetallen zuschreibt, der jedoch wohl mit mehr Grund als Bestandtheil einer dem Kobaltglanz analogen Verbindung hätte berechnet werden müssen, wenigstens für diejenigen Metalle, die eine solche Verbindung bilden. Folgendes sind die Resultate seiner Analysen:

	Arsenikeisen von Reichenstein.	Arsenikeisen von Sladming.	Arseniknickel von Schneeberg.	Speiskobalt von Schneeberg.	Arseniknickel von Tanne auf dem Harz.
Schwefel	1,94	5,20	0,14	0,66	11,05
Arsenik	65,99	60,41	71,30	70,37	53,60
Eisen	28,06	13,49	—	11,71	3,29
Nickel	—	13,37	28,14	1,79	30,02
Kobalt	—	5,10	—	13,95	0,56
Kupfer	—	—	0,50	1,39	—
Wismuth	—	—	2,19	0,01	—
Gangart	2,17	—	—	—	—
	98,16	97,57	102,27	99,88	98,52.

Wie auch die Verbindungen des Schwefels darin berechnet werden, so bleibt doch stets eine Quantität Arsenikmetall übrig, die durch die Formel RAs ausgedrückt werden kann, wovon jedoch das letztere Mineral auszunehmen ist, welches RAs^3 gibt.

*) Poggend. Annalen, XXV. 485.

Arsenikglanz. Auf Veranlassung dessen, was ich im Jahresb. 1830, p. 192., in Betreff einer von Kersten angestellten Untersuchung des Arsenikglanzes von Palmbaum anführte, bei der er 3 proc. Wismuth und vielleicht eine Spur Tellur darin fand, und wogegen ich äufserte, dafs dieses Mineral Schwefel enthalte, dessen Gegenwart Kersten läugnet, hat nun Kersten *) als Beweis für die Richtigkeit seiner Untersuchung angeführt, dafs Fischer in Breslau künstlich Verbindungen von Arsenik mit Wismuth hervorgebracht habe, welche vollkommen die Eigenschaften des Arsenikglanzes besitzen. Ich glaube hierbei erinnern zu dürfen, dafs ich wohl einerseits die Möglichkeit eines Wismuthgehalts darin nicht geläugnet habe, wenn ich auf der anderen Seite bestimmt erkläre, dafs das Mineral Schwefel enthält. Es kann beide enthalten, und wenn dem so ist, so ist doch Kersten's Analyse in so weit nicht richtig, als er den Schwefel übersah. Meine Bemerkung, dafs Schwefel darin enthalten sei, ist folglich durch Fischer's Beobachtung nicht widerlegt. Das Mineral ist sehr selten, und dadurch also die Entscheidung der Frage durch Versuche erschwert. Inzwischen ist so wenig davon erforderlich, um sich von dem Schwefelgehalt zu überzeugen, dafs es von Jedem, der das Mineral besitzt, leicht geschehen kann. Es ist davon nur ein Korn, nicht gröfser als ein kleiner Stecknadelkopf, nöthig, und eine unten zugeschmolzene Glasröhre, gerade so weit, um das Korn auf den Boden gleiten zu lassen, um sich zu überzeugen, dafs sich bei der ersten Einwirkung der Hitze ein rothbraunes, durchsichtiges Schwefelarsenik

*) Poggend. Annalen, XXVI. 492.

nik sublimirt, oder um Silber zu schwärzen, wenn man das Korn mit ein wenig Soda und Kohlenpulver vermischt, in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, bis alles Arsenik absublimirt ist, und den Rückstand alsdann mit einem Tropfen Wasser auf Silber legt.

Blättererz.

Berthier *) hat das Blättererz analysirt, und fand dafür folgende Zusammensetzung: Blei 63,1, Tellur 13,0, Gold 6,7, Antimon 4,5, Kupfer 1,0 und Schwefel 11,7. Dieses Resultat berechnet er zu: Tellurgold, $AuTe^3$, 19,7, Schwefelblei, PbS, 7,29, Schwefelantimon, SbS^3, 6,2, Schwefelkupfer, CuS, 1,2. Mit Hinweglassung des Schwefelkupfers, als zufälligen Bestandtheils, nimmt Berthier an, das Mineral könne entweder nach der Formel $AuTe^3 + SbS^3 + 9PbS$ zusammengesetzt sein, oder es sei ein Gemenge von Schwefelblei mit einer aus den beiden ersten Gliedern zusammengesetzten Verbindung. Allein so wie diese Formel aufgestellt ist, enthält sie eine Unrichtigkeit. Eine Verbindung von 1 At. Antimon mit 3 At. Schwefel ist bis jetzt noch nicht bekannt, das gefundene Resultat nähert sich recht gut der Formel $SbS^3 + 2AuTe^3 + 18PbS$. Es hat keine Wahrscheinlichkeit für sich anzunehmen, ein so basischer Körper, wie das Schwefelblei, sei mit einem elektronegativen Schwefelmetall blofs gemengt. Es ist eher zu vermuthen, dafs das Schwefelblei gleich vertheilt sei zwischen das Schwefelantimon und das Tellurgold, was die Formel $\overset{,}{Pb}{}^9\overset{,,,}{Sb} + \overset{,}{Pb}{}^9 Au Te^6$ geben würde. Das erste Glied hat etwas entsprechendes in der Zusammensetzung des Polybasits (Jahresb. 1831, p. 170.); das zweite ist, als bis jetzt noch nicht allein gefunden, blofs ver-

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 150.

muthungsweise aufgestellt. Es ist natürlicherweise nicht möglich zu entscheiden, ob es ein Gemenge oder eine Verbindung ist, allein die Formel paſst ganz nahe zu dem von Berthier angegebenen Resultat.

Schrifterz.

Bei einigen Versuchen, die ich anstellte, um auszumitteln, was für eine Art von Verbindung das sogenannte Schrifterz ist, habe ich gefunden, daſs die aus Klaproth's Analyse abgeleitete einfache Formel nicht für die richtige gehalten werden kann. Ich besaſs freilich eine zu geringe Menge Minerals, um eine vollkommene Analyse machen zu können; allein annähernd fand ich darin 51 bis 52 p. c. Tellur, $11\frac{1}{3}$ Silber, 24 Gold, $1\frac{1}{2}$ Blei. Das Uebrige war Kupfer, Eisen, Antimon, Schwefel und Arsenik. Ich führe dieſs nur als einen Beweis an, daſs die wahre Zusammensetzung dieses Minerals noch nicht bekannt ist.

Braunstein, dessen Sauerstoffgehalt.

Untersuchungen über anwendbare Methoden zur Prüfung des Sauerstoffgehalts des Braunsteins sind von Berthier *) und von Duflos **) angestellt worden. Der erstere hat mehrere Methoden geprüft, nämlich: 1) Zersetzung des Braunsteins mit Salmiak und Auffangung und Messung des Stickgases. 2) Zersetzung mit Schwefel und mit Schwefelbarium. 3) Mit schwefliger Säure, und 4) mit Oxalsäure, welche letztere er, als die leichteste und sicherste, allen übrigen Methoden vorzieht. 1 Gramm Braunstein, zum feinsten Pulver gerieben, wird mit 4 bis 5 Grammen salpetersäurefreier Oxalsäure gemengt, in einem kleinen Gasentwickelungsapparat mit Wasser übergossen und gekocht. Das sich dabei bil-

---

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 79.

**) Neues Jahrb. der Ch. u. Phys. IV. 81.

dende Kohlensäuregas wird von Baryt aufgenommen und in kohlensauren Baryt verwandelt, wovon 24,65 Th. 1 Th. aus dem Braunstein entbundenen Sauerstoff entsprechen. Diese grofse Gewichts-Differenz verleiht dieser Probe einen hohen Grad von Genauigkeit. Berthier fängt das Kohlensäuregas in einem enghalsigen Glaskolben von 0,5 Litre Inhalt und zur Hälfte mit gesättigtem Barytwasser gefüllt, auf. Während des Versuchs mufs man beständig umschütteln, um nicht Kohlensäuregas zu verlieren.

Duflos zersetzt den Braunstein mit Salzsäure, und leitet das sich bildende Chlorgas in eine mit schwefliger Säure gesättigte Lösung von Chlorbarium, um damit schwefelsaure Baryterde zu bilden. Beide Methoden kommen also auf eins heraus, aber bei letzterer entspricht 1 Th. Sauerstoff im Braunstein nur $14\frac{1}{2}$ Th. schwefelsaurem Baryt. — Es ist sonderbar, dafs bei der Bestimmung des Sauerstoffgehalts des Braunsteins fast alle Chemiker darauf hinaus gehen, diefs auf indirectem Wege zu thun, während es doch so aufserordentlich leicht ist, ihn auf directem Wege zu bestimmen, auf die Art, dafs man ihn in einem solchen kleinen, vor der Lampe geblasenen Apparat glüht, wie ich ihn in meinem Lehrbuche bei Bestimmung von Glühverlusten, wobei Wasser und Gas zugleich weggehen, beschrieben habe *). Der Gewichtsverlust des ganzen Apparats zeigt das Gewicht des Gases, und die Gewichtszunahme der kleinen, mit Chlorcalcium gefüllten Vorlage den Wassergehalt an. Der Versuch erfordert nur wenige Minuten.

Kersten **) hat das sogenannte Kupferman- Kupfermanganerz.

*) Vergl. auch Berzelius Lehrbuch, 3te Auflage, Bd. III. p. 482. W.

**) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 81.

ganerz von Schlackenwald untersucht, und darin 74,10 Manganoxyd, 4,8 Kupferoxyd, 20,10 Wasser, 1,05 Gyps, 0,3 Kieselerde, 0,12 Eisenoxyd und Spuren von Kali gefunden. Der Gyps kann mit Wasser ausgezogen werden. Kersten betrachtet dieses Mineral als ein neues Hydrat vom Manganoxyd, $= \dddot{Mn} + 2\dot{H}$, gemengt mit Kupferoxyd und Gyps. So dürfte jedoch seine Zusammensetzung nicht genommen werden. Das Kupferoxyd ist hier gewifs eben so gut in chemischer Verbindung mit dem Manganoxyd enthalten, wie Baryterde und Kali in anderen Arten, und der Theil des Manganoxyds, welcher mit Kupferoxyd verbunden ist, kann nicht mehr als Hydrat betrachtet werden. $\dot{Cu}\dddot{Mn}^3 + 6\dddot{Mn}\dot{H}^3$, oder vielleicht richtiger $\dot{Cu}\dddot{Mn}^3\dot{H}^9 + 3\dddot{Mn}^2\dot{H}^3$ stimmt einigermaafsen mit den durch Kersten's Analyse gefundenen Zahlen überein.

Franklinit.

v. Kobell *) hat gegen die im vorigen Jahresbericht, p. 183., angeführte Analyse des Franklinits von Abich einige Anmerkungen gemacht. Der Hauptpunkt davon ist, dafs der Franklinit mit Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickelt, was mit Manganoxyd und Eisenoxydul, in dem von Abich angegebenen Verhältnifs, nicht geschehen kann. Wenn diefs mit allem Franklinit statt findet, so verhindert diefs doch nicht, dafs er nach Abich's Formel, $\dot{R} + \dddot{R}$, zusammengesetzt sein kann, wie auch v. Kobell zugibt; allein es zeigt, dafs der Eisenoxydgehalt auf Kosten des Manganoxyds zu hoch ausgefallen ist. Uebrigens hat von Kobell bei einer Analyse eines Magneteisens von Arendal, gegen seine frühere entgegengesetzte Behauptung (Jahresb. 1833, p. 180.), die

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 430.

Wahrscheinlichkeit zugegeben, dafs der krystallisirte Magneteisenstein die Zusammensetzung $\dot{R}+\ddot{\overline{R}}$ habe, wie seine Krystallisation andeutet.

v. Gerolt *) berichtet aus Mexico, dafs man in den beiden Vulcanen Papocatepetl und Iztaccituatl ein der gewöhnlichen Glätte völlig ähnliches Bleioxyd gefunden habe, welches ein Product der früheren Thätigkeit dieser Vulcane zu sein scheint. Indianer hatten grofse Stücke davon gebracht, allein es war v. Gerolt noch nicht geglückt, eine so genaue Nachweisung der Fundorte zu erhalten, dafs er sich selbst über die Richtigkeit der Angabe überzeugen konnte. Natürliches Bleioxyd.

Kersten **) hat das Uranpecherz untersucht, um zu bestimmen, ob die darin gefundene Kieselerde als Gangart oder als chemischer Bestandtheil in diesem Mineral enthalten ist. Ihre Menge ist sehr gering, dagegen ist aber auch der Sauerstoffgehalt im Uranoxydul so gering, dafs es nur sehr weniger Kieselerde bedarf, um damit ein Silicat zu bilden. Kersten fand hierbei, dafs sich bei der Auflösung des Minerals die Kieselerde in Körnern ausschied und in verschiedenen Versuchen verschieden ausfiel, woraus er schliefst, dafs sie zufällig dem Uranoxydul beigemengt sei. Im Uranpecherz von Johann-Georgenstadt und von Schneeberg fand er Spuren von Selen, welches dagegen im Uranpecherz von Joachimsthal nicht zu entdecken war. Uranpecherz.

Gaultier de Claubry ***) hat durch einige Versuche gezeigt, dafs die rothe Farbe des Carneols Farbe des Carneols und Hyacinths.

---

*) Jahrb. d. Mineralogie u. Geognosie etc. von Leonhard und Bronn, III. 202.

**) Poggend. Annalen, XXVI. 491.

***) Annales de Ch. et de Ph. L. 438.

nicht, wie man früher annahm, von Eisenoxyd herrührt. Nach diesen Versuchen ist sie eine Substanz, die im Feuer zerstört wird, unter Bildung von Kohlensäuregas verbrennt, und bei der trocknen Destillation eine saure Flüssigkeit von brenzlichem Geruch und ein kohlensäurehaltiges Gas gibt, während ein von fein vertheilter Kohle grau gefärbter Quarz zurückbleibt. Unter den Destillationsproducten war aber kein Ammoniak enthalten. Der Carneol hatte dabei 1,17 an Gewicht verloren. Gaultier erinnert, dafs nach Berthier's schon früher gemachter Beobachtung, der Rosenquarz (von Quinci) ebenfalls durch eine verbrennliche organische Materie gefärbt ist. Da man weifs, dafs die Farbe des Rosenquarzes mit der Zeit ausbleicht, so möchte wohl der Farbestoff in allem Rosenquarz organischen Ursprungs sein. Zunächst wäre nun dieser Farbestoff auszuziehen und zu isoliren. Richter *) hat die Bemerkung gemacht, dafs die Farbe des Hyacinths durch die Einwirkung des Sonnenlichtes in Braun übergeht.

Diaspor. Fiedler **) hat die Lagerstätte des sibirischen Diaspor's aufgesucht und hat gefunden, dafs er Gänge im Urkalkstein ausmacht, die nicht weit von Ekatherinenburg im Marmorbruch bei dem Dorfe Kosoibrod vorkommen.

Thon. Mitscherlich ***) hat die verschiedensten Thonarten, vom Porzellanthon an bis zu dem in jüngeren Formationen vorkommenden Thon, untersucht, und hat in allen gegen 4 Procent Kali, nebst etwas Natron gefunden. Die Analyse geschah durch Glühen mit Baryterde.

*) Poggend. Annalen, XXIV. 386.
**) A. a. O. XX. 322.
***) Privatim mitgetheilt.

Duflos *) hat einen chromhaltigen Thon aus der Nähe von Halle untersucht. Er bestand aus 57,00 Kieselerde, 22,5 Thonerde (mit Spuren von Kalkerde), Eisenoxyd 3,5, Chromoxyd 5,5, Wasser 11. Letzteres kann nicht als chemisch gebunden angenommen werden, da der Thon lufttrocken war, und sogar noch mehr hygroscopisches Wasser enthalten kann, wenn die Witterung nicht sehr trocken ist. Die gefundenen Quantitäten stimmen recht gut mit einem Gemenge von Bisilicaten dieser isomorphen Oxyde überein. Chromhaltiger Thon

Fiedler **) hat die Lagerstätte des Pyrophyllits (Jahresb. 1831, p. 168.) aufgesucht, und hat sie im Beresowsk'schen Bergwerksdistrikt, 1¼ Werst von der Blagodad-Brücke, in verlassenen Schürfungen am Wege nach den alten Blagodadskoi-Gruben gefunden. Der Pyrophyllit umgibt darin einen Quarzgang und findet sich meist im Hangenden. Pyrophyllit.

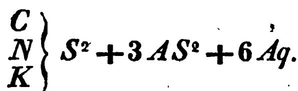
Ueber das elektrische Verhalten des Marekanits, Turmalins und Topases sind von **Erman** d. ä. ***) sehr interessante Versuche angestellt worden. Er fand, daſs nicht allein der Marekanit, sondern auch der Obsidian, Perlstein, mit einem Wort alle glasartigen vulcanischen Mineralien, so wie auch in bedeutendem Grade der Dichroit, die Eigenschaft haben, über +30° (vermuthlich Reaumur) Nichtleiter der Elektricität zu sein und durch Reiben elektrisch zu werden, während sie unter dieser Temperatur diese Eigenschaft verlieren und bei gewöhnlicher Lufttemperatur Leiter sind. Dieſs ist nicht von Feuchtigkeit abhängig, und findet eben so gut in was- Elektrisches Verhalten des Marekanits, Turmalins u. Topases.

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 251.
**) Poggend. Annalen, XXV. 328.
***) A. a. O. pag. 607.

serfreier wie in feuchter Luft statt. Gewöhnliches Glas verhält sich entgegengesetzt; dieses wird um so leitender, je stärker es erhitzt wird, besonders in höheren Temperaturen. Da dasselbe Verhalten bei anderen Mineralien statt haben kann, so folgt daraus, dafs die vom elektrischen Verhalten entlehnten Charactere ganz unzuverlässig sein können. Erman fand einen an Nickeloxyd armen Chrysopras, die EE bei allen Temperaturen leitend, während doch der gewöhnliche Chrysopras Nichtleiter ist. Beim Turmalin fand er, dafs, wenn er mit einem Körper gerieben wird, wodurch er positive Electricität erhalten sollte, nur sein durch Erwärmung positiv werdendes Ende positiv electrisch wird, während das entgegengesetzte keine Spur von Electricität annimmt. Reibt man stärker, so wird auch dieses electrisch, aber negativ, und stets viel schwächer als das positive Ende. Jedoch wurden hierin einige Anomalien wahrgenommen. Bei dem brasilianischen Topas fand Erman, entgegen dem, was man früher davon glaubte, dafs er zwar durch Erwärmung electrisch wird, dafs aber seine negative Electricität längs und parallel der Krystallisationsaxe auftritt, während dagegen die positive Electricität rechtwinklig gegen die Axe ist und rund um die Seiten des Krystalls herrscht.

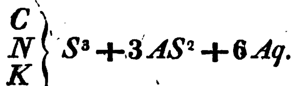
Chabasit. Hofmann *) hat die Chabasite von Riebendörfel bei Aussig in Böhmen, von Fassa, und den rothen von Parsborough bei Windsor in Neu-Schottland untersucht. Die beiden ersteren gaben dieselbe Formel, welche aus Arfvedson's Analyse vom Chabasit abgeleitet ist, nämlich:

*) Poggend. Annalen, XXIV. 495.



$$\left.\begin{matrix} C \\ N \\ K \end{matrix}\right\} S^2 + 3 AS^2 + 6 Aq.$$

Der von Parsborough dagegen hat die Formel, die ich für den Chabasit von Gustafsberg fand:

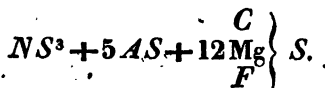


$$\left.\begin{matrix} C \\ N \\ K \end{matrix}\right\} S^3 + 3 AS^2 + 6 Aq.$$

Es ist jedoch wahrscheinlich, dafs der gröfsere Kieselerde-Gehalt, sowohl bei meiner, als der letzteren hier angeführten Analyse, von einer zufälligen Einmengung herrührt, da eine Verschiedenheit der Krystallform nicht vorhanden ist.

Humboldtilith.

Das von Monticelli und Covelli auf dem Vesuv gefundene neue Mineral, welches sie Humboldtilith genannt haben (Jahresb. 1828, p. 181.), ist von v. Kobell *) analysirt worden. Nach ihm ist die Grundform des Minerals eine Quadratpyramide. Seine Zusammensetzung ist: Kieselerde 49,36, Thonerde 11,20, Kalkerde 31,96, Talkerde 6,10, Eisenoxydul 2,32, Natron 4,28, Kali 0,38 (Ueberschufs 0,2). v. Kobell berechnet daraus folgende Formel:



$$NS^3 + 5 AS + 12 \left.\begin{matrix} C \\ Mg \\ F \end{matrix}\right\} S.$$

Augit und Hornblende.

Der im vorhergehenden Jahresbericht, p. 185., angeführten, von G. Rose aufgestellten Ansicht, dafs Augit und Hornblende nur ungleiche, auf einander zurückführbare Krystallformen einer und derselben chemischen Verbindung seien, ist von Glocker **) bestimmt widersprochen worden. In einem für die Mineralogie so wichtigen Gegenstand, wie dieser,

---

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 293.

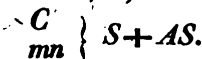
**) A. a. O. V. 373.

kann es nur von Nutzen sein, entgegengesetzte Ansichten einander gegenüber zu stellen, damit endlich alle Gründe für und gegen einen Satz hinreichend geprüft werden mögen. Hierbei kommt jedoch Manches auf Rechnung einer Vermischung von Ideen von dem sogenannten naturhistorischen Mineralsystem mit denen von dem chemischen. Diejenigen, welche sich zu dem ersteren halten, ohne sich völlig von dem lossagen zu können, was sie von der Zusammensetzung der Mineralien wissen, können leicht in die Lage kommen, dafs sie einen Satz zu bestreiten und zu widerlegen glauben, auf dem der Gegner nicht bestimmt besteht. Wenn z. B. Glocker behauptet, dafs die Zusammensetzung nicht die Species bestimmt, sondern dafs hierzu noch vieles Andere erforderlich ist, und Rose von seiner Seite wahrscheinlich zu machen sucht, dafs sowohl Hornblende als Augit Bisilicate von isomorphen Basen sind, deren ungleiche Krystallisation von zufälligen Umständen bei ihrer Erstarrung bestimmt wurde, so kann diese höhere Ansicht vollkommen richtig sein, ohne deshalb mit den Prinzipien eines künstlichen Systems im Streite zu sein, welches diese Verbindung nach den verschiedenen Zufälligkeiten, welche die verschiedenen Charactere ihrer Krystalle bestimmten, unterscheiden will. — In jeder Hinsicht ist es indessen erforderlich, dafs die reinsten und von Thonerde freisten Krystalle der beiden in Rede stehenden Mineralien von Neuem mit all der Genauigkeit analysirt werden, die nöthig ist, um zu bestimmen, ob das eine Atom Kieselerde, welches durch die Analyse in der Hornblende mehr als im Augit gefunden worden ist, wesentlich oder unwesentlich ist, d. h. in beiden Arten gleich oft vorkommt und mangelt; denn sollte es in jeder reinen Hornblende beständig gefunden

werden, und in jedem reinen Augit fehlen, so möchte doch dieser Umstand nicht zu übersehen sein.

Granat.

Graf Trolle Wachtmeister *) hat einen weifsen Granat analysirt, welcher mit dem Thulit und blauen Idocras in Tellemarken in Norwegen vorkommt. Er besteht aus 39,6 Kieselerde, 21,20 Thonerde, 32,3 Kalkerde, 3,15 Manganoxydul, 2,00 Eisenoxydul (Verlust 1,75). Die Formel dafür ist:



$$\left.\begin{matrix} C \\ mn \end{matrix}\right\} S + AS.$$

v. Kobell **) hat einen Granat vom Greiner in Tyrol untersucht. Dabei hatte er die Absicht, durch Fällung mit kohlensaurem Kalk einen möglichen Eisenoxyd-Gehalt vom Eisenoxydul zu trennen. Der Granat wurde in einem Platintiegel geschmolzen, der von anderen Tiegeln umgeben war, um Luftwechsel zu verhüten. Sein spec. Gew. wurde durch das Schmelzen von 4,04 auf 3,12 reducirt; aber an absolutem Gewicht verlor er nur 0,02 eines Procents. Mit dem Schmelzen wurde beabsichtigt, den Granat in Säuren löslich zu machen, ohne ihn mit Alkali zu glühen, wodurch eine höhere Oxydation für möglich gehalten wurde. Das mit Stücken von reinem Kalkspath gemengte Pulver des geschmolzenen Granats wurde in Salzsäure aufgelöst, wobei das sich entwickelnde Kohlensäuregas von der Auflösung des Eisensalzes die Luft abhielt. Die Flüssigkeit wurde, nach dem Neutralisiren mit kaustischem Kali, mit kohlensaurem Kalk gefällt, wodurch Eisenoxyd und Thonerde abgeschieden wurden. — Im Uebrigen wurde auf gewöhnliche Weise verfahren. Die Analyse gab 39,12 Kieselerde, 21,08 Thonerde,

*) K. Vet. Acad. Handl. 1831, p. 155.

**) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 235.

6,00 Eisenoxyd, 27,28 Eisenoxydul, 0,80 Manganoxydul, 5,76 Kalkerde. v. Kobell bemerkt, dafs dieses Resultat nicht mit der Granatformel übereinstimmt, sondern gibt:

$$\left.\begin{matrix}f\\C\end{matrix}\right\} S + 1\tfrac{1}{2}\,\left.\begin{matrix}A\\F\end{matrix}\right\} S.$$

Bei diesem Versuche kann erinnert werden, dafs, da dieser Granat, wie v. Kobell selbst angibt, regelmäfsig krystallisirt und in dünnen Splittern mit schön rother Farbe durchsichtig ist, die Krystallform gegen den Chemiker zeugt. Es liegt wohl bei der Analyse darin eine Controle, dafs, wenn ein Theil Eisenoxydul als Oxyd angenommen wird, der Kieselerdegehalt zu gering ausfallen müfste. In dem angeführten Versuche ist es jedoch hinreichend; aber es ist kein Umstand angeführt, der beweist, dafs die in der Säure ungelöst gebliebene Kieselerde absolut frei war von zurückgebliebenen basischen Bestandtheilen des Granats. — Ein anderer Granat von unbekanntem Fundort gab, vielleicht aus denselben Gründen, ein ganz gleiches Resultat. — Als bemerkenswerth wäre noch anzuführen, dafs v. Kobell in den kleinen Höhlungen von geschmolzenem Melanit von Frascati deutlich Facetten von octaëdrischen Krystallen fand, die bis jetzt noch bei keinem natürlich krystallisirten Granat vorgekommen sind.

Bei dieser Gelegenheit möchte es nicht unpassend sein, einer Speculation zu erwähnen in Betreff der Form des Granats, die bekanntlich eine von denen ist, die den Verbindungen angehört, deren Zusammensetzung durch $R+\dddot{R}$ ausgedrückt werden kann. Wie bekannt, vermuthen wir aus der Sättigungscapacität der Kieselerde im Feldspath und aus der Analogie dieser so höchst allgemein vorkommen-

den Verbindung mit Alaun, dafs die Kieselerde aus 1 Atom Radical und 3 At. Sauerstoff besteht; sie könnte aber auch 2 Atome Radical enthalten *). — Wir wollen einmal annehmen, die Kieselerde hätte diese Zusammensetzung, nämlich $\dddot{Si}$, und wir schrieben darnach die Formel für den Granat z. B. $\dot{Ca}^3 \dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si}$. In dieser Formel haben wir dann 9 Atome Radical und 12 Atome Sauerstoff, was wieder $\dot{R} + \dddot{R}$ ist, oder 4 Atome Sauerstoff auf 3 At. Radical. Die Formel müfste dann $\dot{Ca}\dddot{Al} + 2\dot{Ca}\dddot{Si}$ geschrieben werden. Ob in dieser Betrachtung etwas liege oder nichts, möge eine erweiterte Erfahrung ausweisen.

*) Um jedoch das hier Angeführte für nicht mehr gelten zu lassen, als es gelten kann, möge noch Folgendes hinzugefügt werden: Dabei ist es bekannt, dafs es mit vielen Basen entsprechende Verbindungen gibt, in denen der Sauerstoffgehalt der Kieselerde blofs 2 Mal so grofs ist, wie der der Base, ohne dafs uns eigentlich ein anderer Umstand, als die Allgemeinheit des Feldspaths, einen Wink gibt, welche von diesen Verbindungsweisen als die neutrale oder diejenige Verbindung der Kieselerde angesehen werden mufs, nach welcher die Sauerstoffatome vorzugsweise zu berechnen sind, und es beweist eigentlich das allgemeine Vorkommen des Feldspaths nicht mehr, als dafs, im Falle er als Sesquisilicat zu betrachten wäre, die Masse, woraus er krystallisirt ist, einen Ueberschufs an Kieselsäure enthalten habe, welche (sit venia verbo) ein saures Salz bilden konnte. Auf einer anderen Seite verbindet sich Fluorkiesel mit anderen Fluorüren nur in solchen Verhältnissen, wie sie mit einer Zusammensetzung aus 1 Atom Kiesel und 2 At. Fluor übereinstimmen, und Fluorkiesel entsteht durch gerade Auswechselung der Bestandtheile der Fluorwasserstoffsäure und der Kieselsäure, so dafs also dieser Umstand, in Verbindung mit dem, dafs es Silicate gibt, worin die Kieselsäure 4 Mal den Sauerstoff der Base enthält, auf eine nicht unzweideutige Weise für 1 Atom Radical und 2 Atome Sauerstoff in der Kieselsäure spricht.

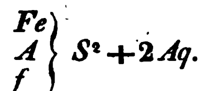
Erdige Mineralien von verschiedener Zusammensetzung. Ochran.

Kersten *) hat mehrere pulverförmige Mineralien untersucht, wovon Folgendes die Hauptresultate: 1) Ein Bolus von Orawitza im Bannat, Breithaupt's Ochran, bestand aus 31,3 Kieselerde, 43,0 Thonerde, 1,2 Eisenoxyd, 21 Wasser (Verlust 3). Aufserdem eine Spur von Borsäure, die sich mit Wasser ausziehen läfst; auch soll der Verlust in Borsäure bestanden haben. Vielleicht ist er, zufolge der oben angeführten Beobachtung von Mitscherlich, Alkali. — 2) Ein fetter Bolus von Halsbrüche bei Freiberg: 46,4 Kieselerde, 23,5 Eisenoxyd, 3,01 Thonerde, 24,5 Wasser. Das Mineral ist braun und wird durch Reiben glänzend. Kersten berechnet daraus die Formel $FS^3 + 3Aq$. — 3) Kieselsinter vom Geyser: Kieselerde 94,01, Thonerde 1,70, Wasser 4,10. — 4) Alumocalcit (Breith.), ein weifses, erdiges Mineral von Milchschachen bei Eibenstock, besteht aus: 86,60 Kieselerde, 6,25 Kalkerde, 2,23 Thonerde, 4 Wasser. Es ist für eine Art Opal gehalten worden. — 5) Kollyrit von Weifsenfels besteht aus 23,3 Kieselerde, 42,8 Thonerde, 34,7 Wasser. Kersten berechnet dafür die Formel $\dddot{A}l^3 \dddot{S}i^2 + 5\dot{H}$. Diese Wasserquantität ist nicht wahrscheinlich. — 6) Talksteinmark von Rochlitz, besteht aus 37,62 Kieselerde, 60,50 Thonerde, 0,82 Talkerde, 0,63 Manganoxyd; es ist also $\dddot{A}l^3 \dddot{S}i^2$ oder das vorhergehende in wasserfreiem Zustand. — 7) Pinguit von Wolkenstein, eine grüne, zusammenhängende, fett anzufühlende Masse, bestand aus 36,900 Kieselerde, 29,500 Eisenoxyd, 6,100 Eisenoxydul, 1,800 Thonerde, 0,450 Talkerde, 0,148 Manganoxyd, 25,100 Wasser. Kersten berechnet

Fetter Bolus. / Kieselsinter. / Alumocalcit. / Kollyrit. / Talksteinmark. / Pinguit.

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VI. 1.

dafür eine Formel, die ich hier nicht anführe, weil sie verrechnet ist. Die Analyse nähert sich der Formel:



$$\left.\begin{matrix} Fe \\ A \\ f \end{matrix}\right\} S^2 + 2 Aq.$$

8) Pelokomit (Jahresb. 1833, p. 172.) ergab sich als ein Gemenge von Manganoxydhydrat, Eisenoxydhydrat, Kupferoxyd und Kieselerde, enthielt aber weder Phosphorsäure, noch sonst eine Mineralsäure.

Hypochlorit.

Schüler *) hat eine Grüneisenerde von Schneeberg analysirt, der er den Namen Hypochlorit gibt. Sie besteht aus 50,24 Kieselerde, 14,65 Thonerde, 13,03 Wismuthoxyd, 10,54 Eisenoxydul, 9,62 Phosphorsäure und Spuren von Mangan.

Kieselsaures Kupferoxyd.

Berthier **) hat drei Kieselmalachite analysirt. Zwei davon hatten dieselbe Zusammensetzung, wie der von v. Kobell analysirte (Jahresb. 1832, p. 206.), nämlich $CS^2 + 2 Aq$. Der eine davon war von Canaveille in den östlichen Pyrenäen, der andere dagegen, wie der von v. Kobell untersuchte, aus Sibirien. Der dritte war von N. Jersey in der Nähe von Sommerville. Er war dem ersteren ähnlich, war aber viel dichter und härter, und rein grün. Er bestand aus 37,4 Kupferoxyd, 28,9 Thonerde, 33,7 Wasser, $= CuS^2 + 4 Aq$. Da der Dioptas, nach Hefs, nur 1 Atom Wasser enthält, so haben wir nun ein und dasselbe Silicat mit 1, 2 und 4 Atomen Wasser verbunden.

Titaneisen.

v. Kobell ***) hat verschiedene Arten Titaneisen untersucht. Für das von Egersund fand er

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VI. 41.

**) Annales de Ch. et de Ph. LI. 395.

***) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 59 u. 425.

dieselbe Formel, wie Mosander (Jahresb. 1831, p. 176.), nämlich $\dot{Fe}\ddot{Ti}$ gemengt mit $\dddot{Fe}$. Allein er glaubt, dafs in diesen ungleich zusammengesetzten Titaneisenarten das Eisenoxyd mit dem titansauren Eisenoxydul in bestimmten Proportionen chemisch verbunden sei, wogegen jedoch eins der drei von ihm angeführten Beispiele so widerstreitend ist, dafs er eine mechanische Einmengung von titansaurem Eisenoxydul annehmen mufste. Das Titaneisen von Gastein, wiewohl von derselben Krystallform, wie die gewöhnlichen Arten, und also isomorph mit Eisenoxyd, fand er aus 59,00 Titansäure, 36,00 Eisenoxydul, 4,25 Eisenoxyd und 1,65 Manganoxydul zusammengesetzt, was die Formel $f\,Ti^3$ oder $\dot{Fe}^2\ddot{Ti}^3$ gibt. Daraus schliefst er, dafs es für die Isomorphie von Eisenoxyd und Titaneisen einen anderen Grund geben müsse, als den von Mosander angegebenen, nämlich den, dafs beide Körper aus 2 Atomen Radical und 3 At. Sauerstoff bestehen. Indessen möchte doch dem Stimmrecht der Krystallform nun immer mehr Aufmerksamkeit zu schenken sein, als v. Kobell zuzugeben scheint. Man thut wohl, Ausnahmen zu sammeln, nur mufs man nicht sogleich Schlüsse darauf bauen; oft werden sie durch Erfahrungen auf andere Weise erklärbar, als man im ersten Augenblick vermuthete. v. Kobell nennt das Titaneisen von Gastein Kibdelophan (von κιβδηλος, zweideutig, und φαινομαι).

Zinkbleispath. Kersten *) hat ein Mineral von Monte Poni, unfern Iglesias in Sardinien analysirt, welches in sehr kleinen Krystallen krystallisirt ist. Es ist farblos und besteht aus 92,10 kohlensaurem Bleioxyd und 7,02 kohlensaurem Zinkoxyd.

Graf

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. V, 365.

Blaues arseniksaures Kupferoxyd.

Graf Trolle Wachtmeister *) hat das hellblaue krystallisirte arseniksaure Kupferoxyd aus Cornwall analysirt. Seine Zusammensetzung ist in der That eine verwickelte Aufgabe. Es enthält 20,79 Arseniksäure, 3,61 Phosphorsäure, 35,19 Kupferoxyd, 8,03 Thonerde, 3,41 Eisenoxyd, 4,04 Kieselerde, wahrscheinlich von der Gangart, 2,95 Gangart, vor der Analyse nicht abscheidbar. Nachdem er die verschiedenen Ansichten, nach denen man sich diese Bestandtheile zusammengepaart denken kann, durchgegangen hat, nimmt Trolle Wachtmeister als die wahrscheinlichste folgende an: $2\dddot{\bar{Al}}\dot{\bar{H}}^3 + 3\dot{Cu}^4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}\dot{\bar{H}}^8$, worin eine kleine Menge Kupferoxyd von Eisenoxydul, und ein kleiner Theil Arseniksäure von Phosphorsäure ersetzt ist.

Hyacinthrothes Uranpecherz.

Bei Johann-Georgenstadt ist ein ganz unkrystallinisches, hyacinthrothes uranhaltiges Mineral, nicht unähnlich den dunkelfarbigen Arten von Bernstein, vorgekommen. Beim Glühen wird es braun, nicht grün. Es ist, unter dem Namen eines hyacinthrothen Uranpecherzes, von Kersten **) analysirt worden, welcher es zusammengesetzt fand aus 72,00 Uranoxyd, 6,00 Kalkerde, 2,30 Phosphorsäure, 14,75 Wasser, 4,26 Kieselerde, und Spuren von Mangan, Flufssäure und Arseniksäure. In Folge eines Rechenfehlers leitet daraus Kersten eine Formel ab, nach welcher das Mineral aus $\dot{Ca}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}^2 + \dddot{\bar{U}}\bar{H}^9$ bestehen würde. Offenbar ist der Sauerstoffgehalt des Wassers fast eben so grofs, wie der des Uranoxyds und der Kalkerde zusammengenommen, und wenn die Analyse richtig ist, so besteht das Mineral aus einem Gemenge eines Doppelphosphats und eines

*) K. V. Acad. Handl. för 1832. p. 80.
**) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VI. 18.

Doppelbisilicats der Basis $\dot{C}a\dddot{U}$, beide in wasserhaltigem Zustand und in relativen Sättigungsverhältnissen, die durch die Analyse nur in so weit näher bestimmt werden können, als dafs sie basisch sind.

Salpetersaures Natron.

Das natürliche salpetersaure Natron, von dem ich im Jahresbericht 1823, p. 102., anführte, dafs es in grofser Menge in Südamerika vorkomme, ist erst neuerlich in den europäischen Handel gekommen und wird namentlich zur Fabrication der Salpetersäure verwendet. Seine Anwendung hat in Frankreich angefangen Besorgnisse zu erregen, da man auf den dabei erhaltenen Rückstand von schwefelsaurem Natron nicht mehr als auf ein Nebenproduct für die Verwendung der Alaunfabrikanten rechnen kann, wie es mit dem bei Anwendung von gewöhnlichem Salpeter erhaltenen schwefelsauren Kali der Fall ist. Le Canu *) hat das natürliche salpetersaure Natron analysirt und darin 96,698 salpetersaures Natron, 1,302 Chlornatrium, 2,00 Wasser und Spuren von schwefelsaurem Alkali und einem Kalksalz gefunden.

Schwefelsaures Kupferoxyd.

Berthier **) hat ein aus Mexico stammendes schwefelsaures Kupferoxyd, von körniger, matter, fast erdiger Beschaffenheit und hellgrüner Farbe, analysirt. Es bestand aus 66,2 Kupferoxyd, 16,6 Schwefelsäure und 17,2 Wasser, woraus er die Formel $\dot{C}u^4 \dddot{S} + 4Aq$ berechnet.

Flufsspath.

Kersten ***) hat im Flufsspath Chlor gefunden. Die Versuche wurden mit Flufsspath von Marienberg und Freiberg angestellt.

---

*) Journ. de Pharm. XVIII. 102.

**) Annales de Ch. et de Ph. L. 360.

***) Poggend. Annalen, XXVI. 496.

In einem braunen, kohleartigen Mineral, welches zu Idria mit dem Quecksilbererz, jedoch nur selten, vorkommt, hat Dumas *) eine eigenthümliche Substanz, von ihm Idrialin genannt, entdeckt, die zu der Klasse der Bergtalge, dem Scheererit und Hatchetin, zu gehören scheint. Das Mineral zeigt das characteristische Verhalten, dafs es beim Erhitzen in einer Glasröhre schmilzt, und ein Sublimat von feinen, glänzenden Krystallen gibt. — Das Idrialin läfst sich am besten mit kochendem Terpenthinöl ausziehen, bei dessen Erkaltung es herauskrystallisirt. Auch sublimirte es Dumas ab, auf die Weise, dafs er das Fossil in einem Strom von Kohlensäuregas erhitzte, wobei die Idrialindämpfe vom Gase weggeführt und in dem kälteren Theil des Apparats condensirt wurden, aber verunreinigt durch Quecksilber, wovon es durch Auflösung in kochendem Terpenthinöl und Krystallisiren gereinigt wurde. Das Idrialin ist so schwer schmelzbar, dafs es dabei leicht zersetzt zu werden anfängt, und es läfst sich nicht sublimiren, ohne dafs dabei wenigstens $\frac{9}{10}$ zersetzt werden, sowohl in Kohlensäuregas als im luftleeren Raum. Es gibt dabei kein Wasser, und weder Brandharz noch Brandöl. Was daraus eigentlich wird, gibt Dumas nicht an. In Wasser ist es unlöslich, und fast unlöslich in kochendem Alkohol und Aether. Sein einziges Lösungsmittel ist kochendes Terpenthinöl, woraus es sich beim Erkalten wieder vollständig abscheidet. Von warmer concentrirter Schwefelsäure wird es mit blauer Farbe aufgelöst. Nach einer mit 0,173 Grm. angestellten Analyse besteht das Idrialin aus 94,9 Kohlenstoff und 5,1 Wasserstoff, was C^3H^2 gibt. Idrialin.

*) Annal. de Ch. et de Ph. L. 193.

Wasser.

Boussingault *) hat das saure Wasser analysirt, welches aus dem Vulcan Purace in den Cordilleren entspringt und einen kleinen Bach, den Rio vinagre, bildet. Nach einem unterirdischen Lauf kommt er bei dem Dorfe Purace hervor, bildet bei Chorrera de San Antonio einen 300 Fufs hohen, prächtigen Wasserfall, und ergiefst sich, einige Meilen weiter, in den Cauca. Vorher nimmt er den Bach Anambio auf und erhält dann den Namen Pasambio. Man glaubte, dieses Wasser enthalte freie Schwefelsäure, allein nach Boussingault's Analyse enthalten 1000 Theile davon:

Schwefelsaure Thonerde	1,31
Schwefelsaure Kalkerde	0,31
Chlornatrium	0,22
Freie Salzsäure	0,81
Kieselerde	0,81.

Die Zusammenpaarung der Bestandtheile ist hier gewifs nicht richtig gemacht, denn das Wasser mufs so viel Natron-Alaun enthalten, als sich aus dem Natrium im Kochsalz bilden kann, und statt dessen Chloraluminium.

Arsenik in Grubenwasser.

Das Wasser, welches aus dem Stollen bei Reichenstein in Schlesien ausfliefst, wo bekanntlich Arsenikeisen für die Gewinnung von weifsem Arsenik gebrochen wird (vergl. p. 159.), enthält, nach einer Untersuchung von Fischer in Breslau, Arsenik **). Es soll als arseniksaures Salz darin enthalten sein und ist schwer zu entdecken; durch Schwefelwasserstoff soll es nicht angezeigt werden. Er verdampfte das Wasser zur Trockne, löste den Rückstand in

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 107.

**) Poggend. Annalen, XXVI. 554.

ein wenig Salzsäure auf, und übersättigte die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas; erst nach einigen Stunden fing sie an sich zu trüben, was langsam zunahm. Nach 6 Tagen wurde der Niederschlag gesammelt, in Ammoniak gelöst, und zu dieser Lösung salpetersaures Silber getropft, wodurch sich Schwefelsilber und Arseniksäure bildeten, welche letztere in der Lösung blieb, und beim Sättigen des Ammoniaks mit Salpetersäure als salpetersaures Silberoxyd gefällt wurde. Als dieser Niederschlag mit Kochsalz geschmolzen, und dann in einer Glasröhre mit Kohlenpulver erhitzt wurde, gab er Arsenik *). Nach Fischer's Berechnung betrug es jedoch nicht mehr als 1 Theil in 160,000 bis 600,000 Th. Wasser, verschieden in verschiedenen Proben. Nach Fischer's Meinung enthält das Wasser arseniksauren Kalk aufgelöst.

Bei einer Untersuchung des Wassers der Porla-Quelle in Ostgothland, die ich im Sommer 1832 anstellte, habe ich darin Substanzen gefunden, die man im Allgemeinen nicht zu den Bestandtheilen von Quellwasser rechnet, nämlich Ammoniak und zwei electronegative Körper organischen Ursprungs, die im Wasser mit Natron und Ammoniak gesättigt enthalten sind. Diese electronegativen Körper, die ich Quellsäure und Quellsatzsäure genannt habe, werde

Neue Bestandtheile in Mineralwasser.

*) Man mufs diese Methode nicht für besser als die bekannten halten. Man erhält auf diese Art arseniksaures Silber; der Niederschlag mit dem Silbersalz ist basisches arsenikschwefliges Schwefelsilber, und nimmt einen grofsen Theil des aufgelösten Arseniks mit. Bei einer gerichtlich-medicinischen Probe, wo die Menge des Arseniks gering, und eine erneuerte Probe nicht möglich ist, ist diese Methode nicht anwendbar.

ich in der Pflanzenchemie, bei den Zerstörungsproducten der Pflanzenstoffe, anführen. Sie enthalten Stickstoff in ihrer Zusammensetzung, und da das Porla-Wasser vom Boden der Quelle aus beständig ein Gemenge von Stickgas und Kohlensäuregas abgibt, so schien es mir möglich, dafs der Stickstoff vielleicht von der freiwilligen Zersetzung dieser electronegativen Körper herrühre, denn ich hatte gefunden, dafs Porla-Wasser, welches mehrere Jahre lang in Glasflaschen mit eingeschliffenem Stöpsel aufbewahrt gestanden hatte, zuletzt seinen Gehalt an aufgelösten organischen Stoffen verlor. Diefs aber gab zur Vermuthung Anlafs, dafs bei ihrer Zersetzung auch Ammoniak entstehen könne, so dafs aus dieser Ursache das Porla-Wasser Ammoniak enthalten werde. Ich destillirte daher bestimmte Quantitäten davon, versetzte das Destillat mit Salzsäure und dampfte im Wasserbade ab, wobei Salmiak zurückblieb. Dieses Ammoniak ist im Wasser theils als quellsaures, theils als kohlensaures enthalten. Bei der Destillation des Wassers verbindet sich eine Portion Kalkerde mit Quellsäure, und gibt ihre Kohlensäure an Ammoniak ab, welches damit verdunstet. Da die Porla-Quelle sehr viel Wasser gibt, und ihre unveränderliche Temperatur anzeigt, dafs ihr Wasser aus grofser Tiefe kommt, so kann man wohl vermuthen, dafs in unseren Quellwassern Ammoniak ein nicht so seltener Bestandtheil sei, wiewohl wir es nicht früher bemerkt haben, dafs es beim Abdampfen vom kohlensauren Kalk ausgetrieben wird, oder sich verflüchtigt, wenn es als kohlensaures vorhanden ist.

Das Porla-Wasser enthält in 100,000 Theilen:

Chlorkalium	0,3398
Chlornatrium	0,7937
Natron, verbunden mit Quellsäure . .	0,6413
Ammoniak, verb. theils mit Quellsäure, theils mit Kohlensäure	0,8608
Zweifach kohlens. Kalkerde	9,0578
— — Talkerde	1,9103
— — Manganoxydul . .	0,0307
— — Eisenoxydul . . .	6,6109
Phosphorsaure Thonerde	0,0110
Kieselerde	3,8960
Quellsäuren	5,2535
	29,4058.

Bei diesem Resultat bieten sich einige Verhältnisse in Betreff der rein unorganischen Bestandtheile dar, die bemerkt zu werden verdienen. So sind z. B. ungefähr gleiche Atommengen der alkalischen Metalle, Kalium und Natrium, mit Chlor und mit Sauerstoff verbunden. Der Sauerstoff der Kalkerde beträgt das $1\frac{1}{2}$fache vom Sauerstoff des Eisenoxyduls. Der Sauerstoff der Kieselerde ist 2 Mal so grofs, wie der der Kalkerde. Der Sauerstoff des Natrons ist $\frac{1}{6}$ von dem der Kalkerde, oder $\frac{1}{4}$ von dem des Eisenoxyduls. — Umstände, welche anzeigen, dafs die unorganischen Bestandtheile des Wassers von der Zersetzung proportionirt zusammengesetzter Verbindungen herrühren. — Der beim Zutritt der Luft aus dem Wasser niederfallende Ocker ist basisches quellsaures und quellsatzsaures Eisenoxyd, welches Salz auch in den natürlichen Ockern, z. B. den Sumpferzen, in gröfserer oder geringerer Menge enthalten ist. Das Gas, welches beständig von dem Boden der Quelle aufsprüdelt (porlar), was zur Benennung

der Quelle Anlafs gab, besteht aus 6 Th. Stickgas und 1 Th. Kohlensäuregas. Bei Untersuchung des nach der Absorption der Kohlensäure zurückbleibenden Stickgases auf einen Gehalt an brennbarem, kohlenhaltigem Gas, ergab es sich, dafs es, mit mehr Knallluft gemengt, als sich bei eudiometrischen Proben mit atmosphärischer Luft relativ zum Stickgas-Volumen bildet, die Entzündung des Gemisches durch den electrischen Funken verhinderte, und dafs weit mehr Knallluft zugemischt werden mufste, ehe die Entzündung eintrat. Es gab dann eine Spur von gebildetem Kohlensäuregas, aber so gering, dafs dabei keine bestimmte Volum-Verminderung entstand.

Pflanzenchemie.

Zusammensetzung der organischen Atome.

Die Arbeiten, welche seit meinem letzten Jahresbericht bekannt geworden sind, haben unsere Kenntnisse in der organischen Chemie bedeutend erweitert, haben namentlich unsere Ansichten von der Zusammensetzung organischer Körper einen Schritt näher zum Ziele geführt. Ein schwieriger Punkt zu entscheiden indessen bleibt noch, welche Verbindungen in der organischen Natur als zusammengesetzte Atome erster Ordnung angesehen werden müssen. Die Meinungen darüber sind getheilt gewesen. In der organischen Natur ist der Sauerstoff so gewöhnlich ein Bestandtheil von dem, was wir als zusammengesetzte Atome erster Ordnung ansehen, dafs die Fälle, wo wir diefs nicht so antreffen, als Ausnahmen betrachtet werden können. Da wir zur Richtschnur unseres Urtheils in diesem höheren Theil der Wissenschaft nichts anderes haben, als die Verhaltungsweisen und die Naturgesetze, welche uns die Erfahrung an die Hand gibt, so sind auch die Vergleichungen auf verschiedene Weise angestellt. Die beiden entgegengesetzten Kräfte, welche die chemischen Verbindungen zu bestimmen scheinen, haben bei den Ansichten über die organische Zusammensetzung veranlafst, die binären Vertheilungen aufzustellen, demgemäfs man die zusammengesetzteren, ternären oder quaternären Atome als gebildet aus binären oder einem binären und einem einfachen ansieht. Der Vorstellungen in dieser Beziehung gibt es fast eben so viele als Personen, welche hierüber eine Meinung geäufsert haben. Diefs ist ganz natürlich,

Um mich hier mit gröfserer Leichtigkeit ausdrükken zu können, werde ich in dem Folgenden zwei Arten von Formeln für die Zusammensetzung organischer Körper gebrauchen. Die einen werde ich *empirische* nennen; sie folgen unmittelbar aus einer richtigen Analyse, und sind unveränderlich. Die anderen aber will ich *rationelle* nennen, weil sie bezwecken, einen Begriff zu geben von den beiden electrochemisch entgegengesetzten Körpern, aus denen man das Atom für gebildet ansieht, d. h. bezwekken, dessen electrochemische Theilung zu zeigen. Die empirische Formel für den Alkohol ist C^2H^6O. Die rationelle variirt nach der Ansicht, ist z. B. $C^2H^4 + \dot{\bar{H}}$ oder $C\bar{H}^3 + O$. Zu bestimmen aber, welche von diesen die wahre rationelle sei, ist ein schwieriges Problem. Nur so viel läfst sich sagen, dafs die rationelle Formel nicht mehr als zwei Glieder haben könne. Aber diese können ganz verschieden angenommen werden.

Wählen wir zum Beispiel einen unorganischen Körper, das *selensaure Zinnoxydul*. Die empirische Formel für dasselbe würde sein $SnSeO^4$. Nach rationeller Formel sehen wir es an als zusammengesetzt aus: $\dot{Sn} + \dddot{Se}$. Der Grund hiervon ist, dafs es sich aus diesen beiden Verbindungen zusammensetzen läfst, und dafs, wenn ein Alkali hinzugesetzt wird, sich Zinnoxydul abscheidet und selensaures Alkali entsteht. Prüfen wir aber diesen Grund näher, so finden wir bald, dafs es ähnliche und eben so gültige Gründe gibt für andere Ansichten, die nicht minder wahrscheinlich sind. Wenn wasserhaltige Selensäure mit Zinnspänen digerirt wird, so entwickelt sich Wasserstoffgas und man erhält selensaures Zinnoxydul. Hier hat sich also metallisches Zinn mit einem Körper verbunden, welcher nicht mehr Selen-

säure, sondern $Se + 4O$ ist, und aus dessen Verbindung mit Wasserstoff wird dieser vom Zinn ausgetrieben, so wie seinerseits das Zinn aus derselben Verbindung durch Zink gefällt. Wir können also eben so gut die rationelle Formel $Sn + \ddot{\ddot{Se}}$ aufstellen. Dagegen läſst sich nicht einwenden, daſs $\dddot{Se}$ nicht gefunden werde, denn $\dddot{Se}$ findet sich eben so wenig, und doch wird es in der ersten Formel angenommen. Setzen wir ferner das selensaure Zinnoxydul, bei einer zur Zersetzung hinreichenden Temperatur, der Einwirkung des Wasserstoffs oder der Kohle aus, so erhalten wir Selenzinn und der Sauerstoff geht fort, gleichsam als wenn dieſs Selenzinn mit Sauerstoff zu selensaurem Zinn verbunden gewesen wäre. Man kann also noch eine dritte rationelle Formel aufstellen, die: $SnSe + 4O$, nach welcher das Salz ein Oxyd eines zusammengesetzten Radicals sein würde. Dieser kann noch eine vierte Ansicht hinzugefügt werden, daraus entnommen, daſs Schwefel das Selen abscheidet und das Salz in ein schwefelsaures verwandelt; endlich noch eine fünfte, welcher die rationelle Formel $\ddot{Sn} + \ddot{Se}$, d. h. die für basisch selenigsaures Zinnoxyd entspricht. Welche dieser Ansichten ist nun die richtigere? Oder sind sie alle gleich richtig? Die Antwort auf diese Fragen schlieſst eine groſse Schwierigkeit ein. Geht man von atomistischen Vorstellungen aus, und sucht sich einen Begriff von der mechanischen Construction zusammengesetzter Atome zu machen, so findet man leicht, daſs, wenn die relative Lage der drei Elementar-Atome in allen Fällen in dem zusammengesetzten Atome unveränderlich bliebe, alle diese Ansichten gleich richtig wären. Jedoch kann dieſs nicht so sein. Denn wenn es möglich wäre zu erfahren,

wie die Atome unter einander zusammengelegt sind, und diefs hernach durch eine artificielle Construction von gröfseren Atomrepräsentanten anschaulich gemacht werden könnte, so würde es wahrscheinlich für Jeden auf den ersten Anblick klar werden, dafs die beiden ersten Ansichten gleich richtig sind, dafs es ganz gleichgültig ist, welche von ihnen man vorzugsweise zur Versinnlichung der Zusammensetzungsverhältnisse wählt, wenn man nur immer dieselbe wählt. Seitdem aber durch die Erfahrung bekannt ist, dafs dieselbe Anzahl einfacher Atome auf verschiedene Weise zusammengelegt werden kann, und daraus Körper von verschiedenen Eigenschaften entspringen, dafs derselbe Verein von Elementar-Atomen oft unter dem Einflufs gegebener Umstände seine einfachen Atome, unter Wärmeentwickelung und Entstehung eines ganz neuen Körpers, auf andere Weise anordnet, so sieht man deutlich ein, dafs wenn auch *gewisse* Vorstellungen von der Zusammensetzung sich als gleich richtig betrachten lassen, sie doch nicht *alle* richtig sein können, wie denn in Bezug auf die zuletzt angeführten Formeln Keiner erwarten wird, durch Anwendung von Alkali selensaures Kali und Zinnoxydul zu erhalten, sondern selenigsaures Kali und Zinnoxyd, wie es auch wirklich der Fall ist. Die Ursache hiervon mufs natürlicherweise in der ungleichen relativen Lage liegen, welche die Elementar-Atome im letzten Falle in dem zusammengesetzten Atome einnehmen, und welche durch die rationelle Formel $\ddot{Sn}\ddot{Se}$ ausgedrückt wird.

Da diese Schwierigkeiten sich schon bei Betrachtung unorganischer Zusammensetzungen zeigen, so darf man sich nicht wundern, dieselben Schwierigkeiten in noch gröfserem Maafse beim Studium der organischen Verbindungsweisen anzutreffen.

Eine von sehr Vielen versuchte Vorstellung von der Zusammensetzung ternärer Oxyde ist die, sich dieselben, gleich der gewöhnlichen Ansicht von den unorganischen Salzen, als bestehend aus zwei Oxyden zu denken, einem von Kohle und einem von Wasserstoff, welche noch nicht für sich dargestellt werden konnten. Bei dieser Vorstellungsweise ist man durch nichts gebunden; man vertheilt den Sauerstoff nach Belieben. Allein diese Ansicht hat nichts Lockendes, nichts Erklärendes; sie wird von verschiedenen Individuen verschieden aufgestellt, ist so zu sagen eine reine Fiction, für welche sich kein anderer Grund finden läfst, als dafs die zusammengesetzten Körper nach der electro-chemischen Theorie als binär theilbar angesehen werden müssen.

Andere lassen dagegen die Kohle vereinigt sein mit Wasser, wie z. B. Prout gesucht hat die Zusammensetzung der als Nahrungsmittel dienenden Pflanzenstoffe so darzustellen. Noch andere lassen Kohlenwasserstoff oder Kohlenoxyde verbunden sein mit Wasser oder einem Wasserstoffoxyd, z. B. Herrmann *) und Dumas **).

---

*) Jahresbericht, No. 11, pag. 210. (Poggend. Annalen, Bd. XVIII. pag. 368.), Herrmann's Ansichten ähneln diejenigen, welche Gusserow in einer besonderen Schrift: „Die Chemie des Organismus, Berlin 1832." aufgestellt hat, nur mit dem Unterschiede, dafs, wenn Herrmann's organische Atome, nach einer besser aufgefafsten electro-chemischen Ansicht, aus blofs zwei binären Verbindungen zusammengesetzt sind, sie bei Gusserow aus drei bis vier binären Verbindungen bestehen. So z. B. besteht die Essigsäure, nach Gusserow, aus $\dot{C}+2\dot{H}+C^3H^4$; die Schleimsäure aus $4\dot{C}+2\dot{H}+2C\bar{H}+2\dot{\bar{H}}$, das Stärkemehl aus $8C\bar{H}+4\dot{\bar{H}}+6\dot{C}+\dot{H}$. Sicher aber kann man sich mit solchen Ansichten die Beschaffenheit der organischen Zusammensetzung nicht versinnlichen.

**) Jahresbericht, No. 12., pag. 69.

Endlich will ich der Ansicht gedenken, welche ich in meinem Lehrbuche der Chemie geltend zu machen gesucht habe, die nämlich: dafs die zusammengesetzten Atome erster Ordnung in der organischen Natur betrachtet werden müssen als Oxyde zusammengesetzter Radicale, welche in ihrer Ordnung zusammengesetzt sind aus Kohle und Wasserstoff in verschiedenen Verhältnissen, oder aus Kohle, Stickstoff und Wasserstoff. In diesem Falle mufs ein aus drei oder vier Elementen zusammengesetzter Körper angesehen werden als electro-chemisch theilbar in einen electro-positiven und einen electro-negativen Bestandtheil, und zwar, wenn Sauerstoff eins der Elemente ist, am wahrscheinlichsten in Sauerstoff und in einen oxydablen zusammengesetzten Körper, welcher in der Verbindung dieselbe Rolle spielt, wie die einfachen Radicale in den unorganischen Oxyden.

Auch die unorganische Natur liefert Beispiele dieser Art, hinsichtlich deren die Meinungen niemals getheilt waren, aus dem Grunde, weil man es für natürlich hielt, auf unorganische Körper Ansichten, aus der unorganischen Natur geschöpft, anzuwenden. Ich meine hier die Cyansäure und Cyanwasserstoffsäure, welche wir niemals anstanden die eine als ꞓN + O oder ꞓy, die andere als ꞓN + H oder ꞓyH zu betrachten, analog den Wasserstoffsäuren der Salzbilder.

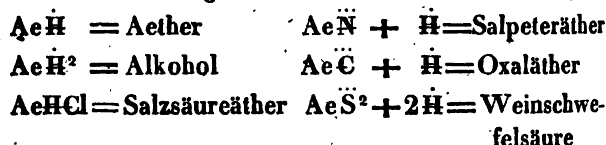
Diesem gemäfs wird es ganz natürlich scheinen, dafs, wenn Kohle mit Sauerstoff oder mit einem anderen Körper als Stickstoff zu einem Oxyd oder einer Säure vereinigt gefunden wird, man nicht zu veränderten Ansichten über die innere Beschaffenheit der Zusammensetzung übergehe, und dafs man für Verbindungen von Kohle und Wasserstoff mit Sauer-

stoff dieselbe Vorstellungsweise behalten müsse, wie für Verbindungen von Kohle und Stickstoff mit Sauerstoff. Setzen wir die Forschung noch weiter fort, so wird das zusammengesetzte Radical ebenfalls der Gegenstand einer electro-chemischen Theilung; es erhält sein positives und sein negatives Element, und wenn das Radical aus drei Elementen besteht, mufs es darin auf gleiche Weise ein + und einen — negativen Bestandtheil geben. Es würde indessen für jetzt ganz zwecklos sein, die Beschaffenheit dieser Theilung zu erörtern, da unsere Kenntnifs und Erfahrungen dazu noch nicht reif genug sind.

Es ist in diesem Fall eben so schwer, eine Ansicht zu beweisen, als eine andere zu widerlegen, da hier alles auf ein, von der Individualität abhängiges, gröfseres oder geringeres Vermögen, durch Vermuthung sich der Wahrheit zu nähern, ankommt, und man möglicherweise wohl auf diesem Wege die Wahrheit erreichen kann, ohne aber weder selbst von der Erreichung überzeugt zu sein, noch andere davon überzeugen zu können.

Indefs, da ich hier einer Ansicht den Vorzug eingeräumt habe, welche mir die wahrscheinlichere zu sein *scheint*, so halte ich es für meine Schuldigkeit, den von Dumas in seiner Abhandlung über die Aetherarten angeregten Ideen Gerechtigkeit widerfahren zu lassen. Diesen gemäfs würde das Weinöl oder die Verbindung C^4H^4, für welche ich im letzten Jahresberichte, p. 303., den Namen Aetherin vorschlug, eine mit Wasser oder mit Säuren vereinbarliche Salzbasis sein, der Aether wäre ihr erstes, der Alkohol ihr zweites Hydrat, und die Aetherarten, welche Säuren enthalten, wären Salze derselben. Diese Weise, die Verbindungen zu betrach-

ten, gibt so einfache Ansichten über eine Menge Erscheinungen, und scheint der gewöhnlichen Verbindungsweise der Basen in so vielen Fällen zu folgen, daſs sie gewiſs alle die Aufmerksamkeit verdient, welche sie gefunden hat. Nimmt man z. B. die Buchstaben Ae als Bezeichnung für das Aetherin $= C^4 H^4$, so erhält man folgende höchst einfache Formeln *):



$\mathrm{Ae}\dot{\overline{\mathrm{H}}} =$ Aether	$\mathrm{Ae}\dddot{\mathrm{N}} + \dot{\overline{\mathrm{H}}} =$ Salpeteräther
$\mathrm{Ae}\dot{\overline{\mathrm{H}}}^2 =$ Alkohol	$\mathrm{Ae}\dddot{\mathrm{C}} + \dot{\overline{\mathrm{H}}} =$ Oxaläther
$\mathrm{Ae}\overline{\mathrm{H}}\mathrm{Cl} =$ Salzsäureäther	$\mathrm{Ae}\dddot{\mathrm{S}}^2 + 2\dot{\overline{\mathrm{H}}} =$ Weinschwefelsäure

u. s. w.

Indeſs ist die Einfachheit dieser Relationen kein Beweis ihrer Richtigkeit, da es andere eben so einfache geben könnte. Bereits im Jahresberichte für 1829 (No. 8., p. 292.) führte ich die Gründe an, welche mich veranlaſsten, Dumas's Ansicht in diesem Felde nicht zu theilen, obgleich mich dieſs nicht abhielt, mehrmals zu versuchen, sie als eine bequeme Vorstellungsweise anzuwenden. Ich werde nun die später hinzugekommenen Gründe anführen, welche mich bestimmten, diese Ansicht nicht für die richtige anzusehen.

Im

*) In einem Briefe an die HH. Liebig und Wöhler, welchem der erstere die Ehre erzeigte, in die von ihm, gemeinschaftlich mit den HH. Geiger und Brandes redigirten Annalen der Pharmacie, Bd. III. pag. 282., einzurücken, habe ich einen auf dieses Princip gegründeten Vorschlag zu rationellen Formeln für mehre Verbindungen aufgestellt (vergl. Poggend. Annalen, Bd. XXVI. pag. 484.). Ich muſs hier aber wiederholen, was ich schon dort erwähnte, daſs jene Formeln nicht eher für richtige Ausdrücke gehalten werden können, als bis dieſs strenge bewiesen ist, und sie sind nicht bestimmt zu zeigen, ich hätte die Ueberzeugung, daſs sie das richtige Schema der Zusammensetzung enthielten, d. h. die wahren rationellen Formeln wären.

Im letzten Jahresberichte, p. 285., erwähnte ich einer Analyse der Weinschwefelsäure von Liebig und Wöhler *), durch welche diese ausgezeichneten Chemiker bewiesen, dafs die Zusammensetzung der Weinschwefelsäure sich als eine Verbindung von gleich viel Atomen Schwefelsäure und Alkohol ansehen lasse, dafs das Atom dieser Säure vermuthlich aus 2 At. Alkohol und 2 At. Schwefelsäure bestehe und mit einem Atome einer Salzbase, die 1 Atom Sauerstoff enthält, ein neutrales Salz liefere, wiewohl die Schwefelsäure in ihrem gewöhnlichen Zustande ein zweifach schwefelsaures Salz damit geben würde.

Neuerlich hat Pelouze auf gleiche Weise gezeigt, dafs die lange bekannte Weinphosphorsäure aus einem Atom Phosphorsäure und zwei Atomen Alkohol besteht, und dafs hier die ganze Quantität der Säure sich mit einer anderen Basis vereinigt, ohne dafs Alkohol entweicht, den sie also bei einer Temperatur zurückhält, bei welcher sie ihr Krystallwasser vollkommen fahren läfst. Dieser Umstand erlaubt hier eine sichere Analyse des mit dem (phosphorsauren) Salze verbundenen brennbaren Körpers, so dafs dessen Zusammensetzung mit gröfserer Zuverlässigkeit als bei der Weinschwefelsäure bestimmt werden kann.

Aus diesen Resultaten entspringt nun die Frage: Sind diese Verbindungen zusammengesetzt aus Säure, Aetherin und Wasser, und ist letzteres als Krystallwasser darin vorhanden, nämlich zu 2 Atomen gegen 1 At. Aetherin, so dafs erst durch Addition der Bestandtheile die Zusammensetzung des Alkohols erhalten wird?

---

*) Poggend. Annalen, XXII. 486.

Diese Frage scheint mit *Nein* beantwortet werden zu müssen, weil das Wasser weder zu beiden Atomen noch zu 1 Atom aus der Säure oder deren Salzen abgeschieden werden kann, und es folglich der Verbindung eben so wesentlich angehört, wie z. B. den Ammoniaksalzen mit Sauerstoffsäuren das eine Atom Wasser.

Die bestimmteste Antwort darauf gibt aber eine andere, von Magnus *) angestellte Untersuchung, welcher fand, dafs, wenn wasserfreie Schwefelsäure mit wasserfreiem Alkohol vereinigt wird, eine andere Weinschwefelsäure von ganz verschiedenen Eigenschaften, aus 1 At. Aether und 2 At. Schwefelsäure zusammengesetzt, entsteht, welche, wie die gewöhnliche Weinschwefelsäure, mit einem Atom Basis, das 1 At. Sauerstoff enthält, ein neutrales, aber von dem entsprechenden weinschwefelsauren sehr verschiedenes Salz liefert.

Der Unterschied in der Zusammensetzung beider Säuren liegt darin, dafs die eine ein Atom Wasser mehr enthält als die andere; übrigens aber ist das Verhältnifs der Schwefelsäure zum Aetherin in beiden Säuren gleich. Es ist also klar, dafs dieses Atom Wasser, das sich in dem einen Salze mehr mit dem schwefelsauren Aetherin verbunden findet, darin nicht als Krystallwasser, sondern unter einer ganz anderen Form enthalten ist, und diese andere Form kann dann nichts anderes sein als eine Form von Aether. Daraus folgt aber ungezwungen, dafs Alkohol und Aether nicht Hydrate einer und derselben Basis sind, obgleich ihre Zusammensetzung so vorgestellt werden kann. Wenn dem aber nicht so ist, so können auch die rationellen Formeln $\mathrm{Ae} + \bar{\mathrm{H}}$ und

---

*) Poggend. Annalen, XXVII. 367.

$Ae + 2H$ nicht richtig sein, und Alkohol und Aether fallen, nach den zuvor erwähnten Ansichten, in die Natur der Oxyde von zusammengesetztem Radical, und müssen repräsentirt werden, der Alkohol durch $CH^3 + O$, und der Aether durch $C^2H^5 + O$. Im ersten Fall ist das Alkohol-Atom halb so leicht, als wir es vorbin als AeH^2 annahmen. Das Radical des Alkohols wäre also CH^3, und das des Aethers C^2H^5.

Wir haben Liebig zwei Untersuchungen zu danken, welche beitragen, die eben angeführten Ansichten von der Zusammensetzung des Aethers vollständiger zu entwickeln. Liebig hat nämlich den Holzgeist analysirt *), und für ihn die Zusammensetzung: ein Atom Aether und zwei Atome Sauerstoff gefunden, welche sich auf die rationelle Formel $C^2H^5 + O$ reduciren läfst. Diefs will sagen: Wenn der Aether eine Verbindung von einem Atom Sauerstoff mit einem Doppelatome Radical ist, so enthält der Holzgeist ein Atom Sauerstoff mit einem einfachen Atome desselben Radicals, demgemäfs die beiden Körper sich zu einander verhalten, wie das Oxydul des Quecksilbers oder Kupfers zu dem Oxyde dieser Metalle.

Liebig hat ferner die ätherische Flüssigkeit zerlegt **), welche Döbereiner entdeckte, und für identisch mit dem Sauerstoffäther ansah, obgleich sie auf anderem Wege gebildet wird, nämlich durch gemeinschaftliche Einwirkung von schwarzem Platinpulver und atmosphärischer Luft auf Alkoholdämpfe. Liebig hat diese Flüssigkeit *Acetal* genannt, und gefunden, dafs sie ein Atom Essigsäure verbunden

*) Poggend. Annalen, XXVII. 613.

**) A. a. O. pag. 605.

mit drei Atomen Aether enthält. Vergleichen wir nun die bisher bekannten Verbindungen des Aether-Radicals mit einem einfachen unorganischen Radical, und bezeichnen, um den Vergleich übersichtlicher zu machen, das zusammengesetzte Radical C^2H^5 mit Ae, so erhalten wir folgende Zusammenstellung:

Oxydul	$\dot{\text{A̶e}}$	= Aether
Oxyd	$\dot{\text{Ae}}$	= Holzgeist
Chlorür	$\text{A̶e}\ \text{C̶l}$	= Leichter Salzsäure-Aether
Bromür	$\text{A̶e}\ \text{B̶r}$	= Bromwasserstoffäther
Nitrit	$\dot{\text{A̶e}}\ \dddot{\text{N̶}}$	= Salpeter-Aether
Acetat	$\dot{\text{A̶e}}\ \bar{\text{A}}$	= Essigäther
Subacetat	$\dot{\text{A̶e}}^3\ \bar{\text{A}}$	= Acetal.

Hier fehlen das Sulfuret und Seleniet; allein ich prophezeihe deren Entdeckung. Es fehlen außerdem die dem Oxyde entsprechenden Verbindungen, doch läfst sich voraussagen, dafs solche nicht aufgefunden werden.

Uebrigens mufs ich hinzusetzen, dafs diese Ansichten, wie sehr sie auch für sich zu sprechen scheinen, doch nur als Wahrscheinlichkeiten, die zu ihrer Bestätigung auf eine erweiterte Erfahrung warten, betrachtet werden dürfen.

Das Aetherin oder Weinöl ist, dem Vorhergehenden gemäfs, kein Bestandtheil des Alkohols oder Aethers, wiewohl es aus ihnen dargestellt werden kann, und sein Atomgewicht kann nicht aus den Atomgewichten dieser bestimmt werden. Jedoch ist es ein Körper, welcher Verbindungen eingeht, wovon Zeise's Aethersalze, nunmehr richtiger *Aetherinsalze* genannt, einen Beweis abgeben, weil diese Salze alles Krystallwasser, welches sie, gleich anderen Salzen, enthalten, bei 100° C. fahren lassen, und dann die unorganischen Salze, verbunden mit

Aetherin, zurückbleiben *). Hierbei habe ich jedoch eine Berichtigung der im vorigen Jahresberichte gegebenen Formeln zu machen, dafs es nämlich nicht C^2H^4 ist, was mit einem Atom Platinchlorür verbunden ist, sondern blofs diese halbe Quantität, was die Formel $PtCl + CH^2$ gibt, so dafs es also den Anschein hat, als bestünde das Aetherin blofs aus 2 At. Kohlenstoff und 4 At. Wasserstoff.

Zusammengesetzte organ. Atome, die sich wie einfache verhalten.

Benzoyl.

Eine in diesen wichtigen Theil der organischen Chemie, von einer anderen Seite aber, tief eingreifende Forschung ist von Liebig und Wöhler **) angestellt worden, von denen wir bereits seit mehreren Jahren grofse und unerwartete Entdeckungen aus diesen verborgenen Theilen der Wissenschaft zu empfangen gewohnt sind. Sie haben eine Untersuchung des flüchtigen Bittermandelöls vorgenommen, merkwürdig wegen seiner Eigenschaft, in Berührung mit der Luft Benzoësäure zu bilden, und wegen der eigenthümlichen Verhältnisse bei seiner Entstehung, deren ich im Jahresb. 1832, p. 256., erwähnte. Liebig und Wöhler fanden, dafs sich der Blausäuregehalt des Oels leicht abscheiden läfst, wenn man es mit Kalkhydrat und einer Lösung von Eisenchlorür schüttelt, und das Oel dann von der Masse abdestillirt. Dasselbe wurde dadurch vollkommen frei von Cyanwasserstoffsäure erhalten. Durch nachheriges Destilliren über ungelöschtem Kalk wurde es von Feuchtigkeit befreit. So dargestellt, war es farblos, dünnflüssig, fast von demselben Geruch wie vor der Entfernung der Blausäure, und von brennendem aromatischen Geschmack. Sein spec. Gewicht war 1,043. Sein Kochpunkt lag über +130°. In Dampf-

*) Poggend. Annalen, XXI. 497.
**) Annalen der Pharm. III. 209.

form durch eine glühende Glasröhre geleitet, wird es nicht zersetzt. Aber in Sauerstoffgas, so wie in der Luft, oxydirt es sich, und verwandelt sich in krystallisirte Benzoësäure, ohne daſs sich sonst etwas Anderes bildet oder abscheidet.

Dieses Oel besteht, nach ihrer Analyse, aus:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kohlenstoff . . .	79,44	14	79,56
Wasserstoff . . .	5,75	12	5,56
Sauerstoff . . .	14,80	2	14,88.

Dieſs läſst sich durch die empirische Formel $14C + 12H + 2O$ ausdrücken; allein dieſs ist kein zusammengesetztes Atom der ersten Ordnung, sondern seine wahre Zusammensetzung ist $(14C + 10H + 2O) + H$, und dieses Wasserstoff-Doppelatom kann mit anderen einfachen Körpern, z. B. Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Brom, auch Cyan, ausgetauscht werden, in welchen Verbindungen sich der aus $14C + 10H + 2O$ zusammengesetzte Körper ganz so wie ein einfacher Körper verhält. Wenn sich das Bittermandelöl in der Luft oxydirt und zu Benzoësäure krystallisirt, so absorbirt 1 Atom Oel 2 At. Sauerstoff, wovon das eine sich mit dem Doppelatom Wasserstoff zu Wasser, und das andere mit dem zusammengesetzten Körper zu Benzoësäure verbindet, und das Ganze zu wasserhaltiger Benzoësäure, $C^{14}H^{10}O^{3} + \dot{H}$ krystallisirt. Auf die Zusammensetzung der Benzoësäure werde ich weiter unten zurückkommen. — Jener Körper hat indessen noch nicht für sich dargestellt werden können, obgleich er sich von einer Verbindung in die andere übertragen läſst. Um ihn ohne Umschreibung bezeichnen zu können, haben ihn Liebig und Wöhler *Benzoyl* genannt (von ὕλη Stoff), und um ihn leicht in Formeln behandeln zu können, werde ich ihn hier mit $\ddot{B}z$ be-

zeichnen, was also $=C^{14}H^{10}O^{2}$ ist. $\dddot{\mathrm{Bz}}$ ist demnach die rationelle Formel für die Benzoësäure, und $\ddot{\mathrm{Bz}}+\mathrm{H}$ für den Benzoylwasserstoff oder das Bittermandelöl.

Wird das Bittermandelöl, ohne Luftzutritt, mit festem Kalihydrat erhitzt, so entwickelt sich Wasserstoffgas und es bildet sich benzoësaures Kali. Das Benzoyl oxydirt sich nämlich auf Kosten des Wassers im Hydrat zu Benzoësäure, während sowohl der mit Benzoyl verbundene, als der im Wasser des Hydrats enthaltene Wasserstoff frei werden und gasförmig weggehen. Wird das Bittermandelöl zu einer Auflösung von Kalihydrat in Alkohol gemischt, oder in mit Ammoniakgas gesättigtem Alkohol aufgelöst, so bildet sich, auch bei Ausschlufs der Luft, ein benzoësaures Salz, welches, bei Anwendung von Kali, bald in grofsen Krystallblättern zu krystallisiren anfängt. Aus der übrigbleibenden Lösung fällt Wasser einen ölartigen, nicht weiter untersuchten Körper, der aber kein Bittermandelöl ist. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen das Bittermandelöl in der Kälte unverändert auf. In der Wärme zersetzen sie sich einander.

Wenn man in Benzoylwasserstoff trocknes Chlorgas einleitet, so wird dieses unter Erhitzung absorbirt, und es bildet sich Chlorwasserstoffsäure. Das Chlor theilt sich dabei zwischen das Benzoyl und den Wasserstoff. Die Chlorwasserstoffsäure geht gasförmig weg, und es bleibt das Chlorbenzoyl zurück, gelb gefärbt von überschüssig aufgelöstem Chlorgas, welches sich durch Erhitzen austreiben läfst, ohne dafs dieses freie Chlor dabei einen zersetzenden Einflufs ausübt. — Das Chlorbenzoyl ist ein farbloses Liquidum, von meerrettigartigem, höchst durchdringendem, die Augen zum Thränen reizen- Chlorbenzoyl.

den Geruch, und von 1,196 spec. Gewicht. Sein Siedepunkt ist sehr hoch; es ist entzündlich und verbrennt mit leuchtender, rufsender, an den Rändern grün gefärbter Flamme. In Wasser sinkt es unter, ohne sich damit zu vermischen; aber einige Zeit damit in Berührung, und besonders beim Erwärmen, zersetzen sie sich gegenseitig, das Benzoyl oxydirt sich auf Kosten des Wassers zu Benzoësäure, und das Chlor verbindet sich mit dem Wasserstoff zu Chlorwasserstoffsäure (ganz so, wie sich die Chlorverbindungen des Selens, Phosphors, Antimons etc. zu Wasser verhalten), ohne dafs sonst ein Product dabei entsteht. Die Zusammensetzung des Chlorbenzoyls ist also $\ddot{Bz}$ Cl. Gleichwohl begnügten sich Liebig und Wöhler nicht, nach dieser Thatsache die Zusammensetzung zu bestimmen, sondern sie unterwarfen es auch einer ordentlichen Analyse, welche jene Zusammensetzung vollkommen bestätigte. Sie fanden:

	Analyse.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	60,83	14	60,02
Wasserstoff . . .	3,74	10	3,51
Sauerstoff . . .	11,01	2	11,55
Chlor	24,42	2	24,92.

Dieses Chlorbenzoyl diente ferner zur Darstellung anderer Benzoyl-Verbindungen. Es löst in der Wärme Schwefel und Phosphor auf, die sich beim Erkalten wieder absetzen, ohne auf die Zusammensetzung des Chlorbenzoyls gewirkt zu haben. Mit Schwefelkohlenstoff läfst es sich nach allen Verhältnissen und, wie es scheint, ohne Zersetzung vermischen. Mit Phosphorsuperchlorid, PCl^5, vereinigt es sich unter starker Erhitzung, indem sich das Gemische bald in Superchlorür, PCl^3, und in einen

stark riechenden, öligen, nicht weiter untersuchten Körper ($BzCl^2$?) scheidet.

Wird das Chlorbenzoyl mit Schwefel-, Brom-, Jod- oder Cyan-Metallen behandelt, so tauschen sich die Bestandtheile aus, es bildet sich ein Chlormetall, und jene Metalloïde vereinigen sich mit dem Benzoyl.

Brombenzoyl.

Das Brombenzoyl entsteht aufserdem, wenn Brom mit Bittermandelöl vermischt wird. Unter Erhitzung des Gemisches bildet sich Bromwasserstoffsäure, und sowohl diese als das überschüssige Brom können abdestillirt werden. Das Brombenzoyl ist bei gewöhnlicher Lufttemperatur weich, blättrig krystallinisch, von bräunlicher Farbe, und von ähnlichem, nur schwächerem Geruch wie das Chlorbenzoyl. Es ist sehr leicht schmelzbar, raucht etwas an der Luft, besonders beim Erwärmen, und zersetzt sich mit Wasser nur langsam, selbst beim Kochen, wobei es als ein braunes Oel zu Boden liegen bleibt. Es ist ohne Zersetzung in Aether und Alkohol löslich, nach deren Verdunstung es unverändert zurückbleibt.

Jodbenzoyl.

Mit Jod vereinigt sich das Benzoyl nicht direct; man erhält die Verbindung durch Erwärmen von Chlorbenzoyl mit Jodkalium. Von diesem Gemische läfst sich das Jodbenzoyl abdestilliren, und erstarrt dann zu einer braunen, krystallinischen Masse. Die Farbe rührt jedoch von überschüssigem Jod. Im reinen Zustande ist es blättrig krystallinisch, farblos, leicht schmelzbar, wobei es aber stets unter Freiwerden von Jod etwas zersetzt wird. Es riecht ähnlich dem vorhergehenden, und verhält sich wie dieses zu Wasser und Alkohol.

Cyanbenzoyl.

Cyangas wird vom Benzoylwasserstoff aufgelöst, ohne sich aber damit zu vereinigen; beim Erhitzen

kann es wieder ausgetrieben werden. Wird aber Cyanquecksilber mit Chlorbenzoyl destillirt, so entsteht Quecksilberchlorür, und es geht Cyanbenzoyl in Gestalt eines gelben Oels über, welches durch Rectification farblos erhalten werden kann, aber an der Luft bald wieder gelb wird. Es hat einen starken, zu Thränen reizenden, dem Zimmtöl entfernt ähnlichen Geruch, und einen beifsenden, süfslichen, hintennach stark blausäureartigen Geschmack. In Wasser sinkt es unter, worin es sich bald in Cyanwasserstoffsäure und Benzoësäure verwandelt. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit einer leuchtenden, rufsenden Flamme.

Schwefelbenzoyl.

Wird Chlorbenzoyl mit fein gepulvertem Schwefelblei destillirt, so erhält man Chlorblei und Schwefelbenzoyl, welches als ein gelbes, beim Erkalten zu einer weichen, gelben, krystallinischen Masse erstarrendes Oel überdestillirt. Beim Kochen mit Wasser scheint es nicht zersetzt zu werden; auch nicht mit Alkohol. Mit kaustischem Kali bildet es langsam benzoësaures Kali und Schwefelkalium. Es verbrennt mit leuchtender, rufsender Flamme und Entwickelung von schwefliger Säure. — Die Existenz dieses Körpers gibt vielleicht über die Natur und Zusammensetzung des Sulfosinapins Aufschlufs. Es wäre unstreitig von grofsem Interesse gewesen, das Verhalten des Schwefelbenzoyls zu Schwefelbasen zu untersuchen. Es ist in der That eine sehr merkwürdige Verbindung, in der eines der Sauerstoffatome in einer Säure von Schwefel ersetzt ist, $\ddot{Bz}S = \dddot{Bz}$.

Die angeführten Thatsachen zeigen, dafs in diesen Verbindungen das Benzoyl sich ganz wie ein einfacher Körper verhält. Es ist ein neuer Ankömmling in der vorher beschränkt gewesenen Klasse von

zusammengesetzten Körpern, welche die Eigenschaft haben, die einfachen nachzuahmen, und die früher blofs aus dem Ammonium, dem Cyan und Schwefelcyan bestanden. Die Zahl dieser Körper, die man wohl mit einem allgemeinen Namen belegen sollte, möchte sich nun wohl in der Kürze vermehren.

Allein das Benzoyl ist zusammengesetzt; es mufs auch seine rationelle Formel haben, und wenn die Frage entsteht, wie seine Zusammensetzung zu betrachten sei, so scheint es gewifs am natürlichsten, es als eine Verbindung von einem zusammengesetzten Radical, $C^{14}H^{10}$, mit 2 Atomen Sauerstoff zu betrachten, woraus auch ein Grund für den Umstand hervorgeht, dafs im basischen benzoësauren Bleioxyd die Säure 3 Atome Oxyd aufnimmt, d. h. dafs darin Säure und Base gleich viel Sauerstoff enthalten. — In dem Vorhergehenden habe ich das Zeichen für das Benzoyl nach seiner rationellen Formel geschrieben, da $Bz = C^{14}H^{10}$ ist. In der unorganischen Natur finden wir keine entsprechenden Beispiele. Nur ein Körper nähert sich einem solchen Verhältnifs, das Mangansuperoxyd nämlich, welches viele Eigenschaften eines electronegativen Metalls besitzt, indem es ein Leiter für die Electricität ist, indem es, wie ein solches Metall, das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt, wie das Benzoyl mit noch einem Atom Sauerstoff mehr eine Säure, die Mangansäure, bildet, und indem 2 Atome Mangansuperoxyd, als Radical betrachtet, mit 3 Atomen Sauerstoff die Uebermangansäure bilden, etc. Es ist freilich nicht bekannt, dafs sich dieses Superoxyd unzersetzt mit Schwefel oder einem Salzbilder verbinden könne. Vielleicht ist die Entdeckung eines solchen Verhaltens der Zukunft vorbehalten.

Allein ehe wir dieses merkwürdige Benzoyl ver-

lassen, wollen wir noch einige Verhältnisse desselben kennen lernen, welche aus seiner Verbindung mit Chlor, indem sie sich mit Ammoniak und mit Alkohol zersetzt, hervorgegangen sind.

Benzamid. Chlorbenzoyl mit Ammoniakgas in Berührung gebracht, saugt dasselbe ein, erhitzt sich dabei stark und erstarrt zu einem weifsen, festen Körper. Es ist nicht leicht, es vollkommen mit Ammoniak gesättigt zu bekommen; die Masse mufs nach einiger Zeit herausgenommen, fein gepulvert und von Neuem der Einwirkung des Ammoniakgases ausgesetzt werden, so lange dieses noch absorbirt wird. Das Gas mufs hierzu wohl getrocknet angewendet werden, weil Feuchtigkeit die Bildung von benzoësaurem Ammoniak veranlafst. Die so erhaltene feste Masse ist ein Gemenge von Salmiak und einem neuen krystallisirenden Körper; durch ihre ungleiche Löslichkeit in Wasser können sie von einander getrennt werden. Statt des Chlorbenzoyls können auch die Verbindungen des Benzoyls mit anderen Salzbildern, selbst das Cyanbenzoyl angewendet werden, welches hierbei in theoretischer Hinsicht den Vorzug hat, dafs die beiden neu gebildeten Körper ohne Hülfe von Wasser von einander getrennt werden können, indem das Cyanammonium, welches sich gebildet hat, bei ganz gelinder Wärme absublimirt und den neuen Körper zurückläfst, und wodurch erwiesen wird, dafs seine Bildung nicht der Gegenwart des Wassers bedurfte, wie man bei der Trennung dieses Körpers und des Salmiaks mittelst Wassers hätte vermuthen können.

Der Vorgang bei der Einwirkung des Ammoniakgases auf das Chlorbenzoyl ist folgender: Es wird kein Stickstoff entwickelt, und da sich das Chlor nicht mit Ammoniak verbinden kann, ohne es in Am-

monium zu verwandeln, so entsteht eine andere Zersetzung des Ammoniaks; 1 Atom davon bildet mit 1 At. Wasserstoff Ammonium, welches dasselbe einem anderen Atom Ammoniak entzieht, so dafs von 2 Atomen NH^3 entsteht 1 Atom NH^4 und 1 Atom NH^2; das erstere, oder das Ammonium, verbindet sich mit dem Chlor zu Salmiak, und das letztere mit dem Benzoyl zu dem neuen Körper. Ich mufs hinzufügen, dafs dieses Verhalten nicht blofs durch Speculation, sondern durch eine strenge chemische Analyse des neuen Körpers gefunden worden ist, wovon Folgendes die empirischen Resultate:

	Resultat der Analysen.		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	69,954	69,816	14	69,73
Wasserstoff	5,780	5,790	14	5,69
Stickstoff	11,563	11,562	2	11,53
Sauerstoff	12,603	12,832	2	13,05.

Zieht man daraus für Benzoyl 14 At. Kohlenstoff, 10 At. Wasserstoff und 2 At. Sauerstoff ab, so bleiben 4 At. Wasserstoff und 2 At. Stickstoff $= NH^2$, welche mit dem Benzoyl verbunden waren, und das rationelle Resultat ist in der Formel $\ddot{B}z + NH^2$ enthalten. Dieser Körper hat aber grofse Aehnlichkeit mit dem von Dumas entdeckten Oxamid (vergl. Jahresber. 1832, p. 171.), welches aus $\ddot{C} + NH^2$ besteht, in welcher Formel sich $\ddot{C}$ zur Oxalsäure ganz so verhält, wie das Benzoyl zur Benzoësäure *). Nach Dumas's Benennung haben Liebig und Wöhler für den neuen Körper den Namen Benzoylamid, oder der Kürze wegen, Ben-

*) Vielleicht glückt es einmal, dieses $\ddot{C}$ aus seiner Verbindung mit NH^2 auf einfache Körper zu übertragen. Das Chlorkohlenoxydgas ($\dot{C}Cl^2$?) verdient aus diesem Gesichtspunkt untersucht zu werden.

zamid gebildet, woraus folgt, dafs man den Körper NH^2 nicht unpassend Amid nennen könnte.

Salmiak und Benzamid werden durch kaltes Wasser geschieden, indem dieses ersteren auflöst und letzteres als ein weifses Pulver zurückläfst, welches man nachher in kochendem Wasser auflöst, woraus es beim Erkalten in Krystallen anschiefst. War die Lösung sehr concentrirt, so gesteht die ganze Masse beim langsamen Erkalten zu einer Zusammenhäufung von feinen haarförmigen Nadeln, welche im Verlauf einiger Tage, zuweilen einiger Stunden, eine ganz interessante Erscheinung von Dimorphie darbieten, darin bestehend, dafs sich in der Masse Hölungen bilden, in deren Mitte sich einige grofse, wohl ausgebildete Krystalle zeigen, und sich nach und nach die ganze Masse von haarfeinen Nadeln in grofse und regelmäfsige Krystalle verwandelt. Sonst ist seine gewöhnliche Art beim Erkalten zu krystallisiren, dafs es, dem chlorsauren Kali ähnliche, perlmutterglänzende Blättchen bildet, die sich dann nicht weiter verändern. Die Krystallform ist ein gerades rhombisches Prisma, an welchem die scharfen Seitenkanten einer Fläche abgestumpft sind, auf welche die Zuschärfung der Endspitzen aufgesetzt ist. Bei bedeutender Vergröfserung dieser secundären Fläche bekommen die Krystalle das Ansehen von rechtwinkligen, 4seitigen Tafeln mit zugeschärften Seitenkanten. Die Krystalle sind durchsichtig, perlmutterglänzend, und zeigen gegen Wasser eine fettartige Repulsion. Bei +115° schmilzt das Benzamid zu einem farblosen Liquidum, welches beim Erkalten grofsblättrig krystallinisch erstarrt. Es läfst sich unverändert überdestilliren; sein Dampf hat einen bittermandelartigen Geruch, ist leicht entzündlich und verbrennt mit rufsender Flamme. In kaltem Wasser

ist es so wenig löslich, dafs dieses kaum Geschmack davon annimmt, und durch Kochen mit Wasser wird es nicht im Geringsten zersetzt. In Alkohol, so wie in kochendem Aether, ist es leicht löslich; aus letzterem wird es besonders regelmäfsig krystallisirt erhalten. Alkalien und andere Salzbasen wirken in der Kälte wenig darauf, aber im Kochen bilden sie, in Folge von Wasserzersetzung, Benzoësäure und Ammoniak damit, indem sich der Sauerstoff mit dem Benzoyl, und der Wasserstoff mit dem Amid verbindet; das Ammoniak entweicht und die Benzoësäure bleibt mit der Base verbunden zurück. Von Säuren erleidet es dieselbe Veränderung; die Säure disponirt die Bildung von Ammoniak auf Kosten von Wasser, während sich das Benzoyl zu Benzoësäure oxydirt und beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt.

Aufserdem haben Liebig und Wöhler noch einige andere Producte bei anderen Zersetzungen des Benzamids beobachtet, aber nicht näher untersucht. Wird z. B. Benzamid mit einem grofsen Ueberschufs von wasserfreier, kaustischer Baryterde behandelt, so geräth die Masse in eine unvollständige Schmelzung, es entwickelt sich Ammoniak, und es destillirt ein farbloser, ölartiger Körper über. Derselbe bildet sich, ohne dafs sich Ammoniak entwickelt, wenn Benzamid mit Kalium erhitzt wird, welches sich dabei gänzlich in Cyankalium zu verwandeln scheint. Endlich wird derselbe Körper erhalten, wiewohl in weit geringerer Menge, wenn Benzamid in Dampfform durch eine enge, glühende Glasröhre getrieben wird, wobei der gröfste Theil des Benzamids unverändert übergeht. Dieser ölartige Körper hat folgende Eigenschaften: Er ist ein farbloses Liquidum, leichter als Wasser, von aromatischem, süfslichem Ge-

ruch und fast zuckersüfsem Geschmack. Er ist mit leuchtender Flamme verbrennbar, und wird von concentrirten Säuren oder Alkalien nicht verändert, so wie sich auch Kalium ohne Veränderung darin schmelzen läfst. Seine Zusammensetzung scheint demnach sehr einfach zu sein.

Benzoëäther. Das Chlorbenzoyl läfst sich nach allen Verhältnissen mit Alkohol vermischen. Nach einigen Minuten fängt das Gemische an sich zu erwärmen, es geräth ins Sieden und stöfst Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure aus. Setzt man nach beendigter Reaction Wasser hinzu, so scheidet sich ein ölartiger Körper ab, der Benzoëäther ist. Zur völligen Sicherheit wurde er analysirt und gab folgendes empirisches Resultat:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . .	72,529	18	72,37
Wasserstoff . . .	6,690	12	6,56
Sauerstoff . . .	20,781	4	21,07.

Das rationelle Resultat ist 1 Atom wasserfreie Benzoësäure und 1 Atom Aether $= C^2 H^5 O + Bz$.

Benzoin. Im Jahresb. 1832, p. 256. und 259., erwähnte ich einiger Versuche von Robiquet und Boutron-Charlard so wie von Bonastre über eine aus Bittermandelöl gebildete, krystallisirte Substanz, die keine Benzoësäure ist, wiewohl sie durch Behandlung des Oels mit einer kaustischen Kalilauge am besten erhalten wird. Die Natur dieses Körpers ist von Liebig und Wöhler näher untersucht worden, und zwar mit einem unerwarteten Resultat. Aus dem Bittermandelöl bildet er sich unter gewissen, oft ganz verschiedenen Umständen. Am sichersten ist es, das Oel in einem damit angefüllten und verschlossenen Gefäfs mit einer kaustischen Kalilauge in Berührung zu lassen, wobei es sich nach 3—4 Wochen

chen grofsentheils in Krystalle verwandelt. Wird Wasser mit Bittermandelöl gesättigt, und diese Lösung alsdann mit etwas Kalihydrat versetzt, so sieht man schon nach einigen Tagen den neuen Körper in feinen Krystallen sich absetzen. Dieser Körper, den sie Benzoin nennen, hat genau dieselbe Zusammensetzung wie das Bittermandelöl. Beide haben die empirische Formel $C^{14}H^{12}O^{2}$ gemeinschaftlich; allein die rationelle ist verschieden, und für das Benzoin natürlicherweise nicht bekannt. So viel läfst sich sagen, dafs es nicht $\ddot{B}z + H$ ist, da es von allen den Eigenschaften, welche einer solchen Zusammensetzung eigenthümlich sein würden, nur die behalten hat, dafs es beim Schmelzen mit Kalihydrat Wasserstoffgas und Benzoësäure gibt. Vielleicht ist es ein zusammengesetzter Körper aus Atomen der ersten Ordnung, während der Benzoylwasserstoff zur zweiten Ordnung gehört.

Das Benzoin ist gewöhnlich zuerst gelblich, wird aber, durch Behandeln seiner Alkohol-Lösung mit Blutlaugenkohle, vollkommen farblos. Es bildet klare, glänzende, prismatische Krystalle, besitzt weder Geruch noch Geschmack, schmitzt bei $+120°$, läfst sich überdestilliren, erstarrt wieder krystallinisch, verbrennt mit Flamme, ist in kaltem Wasser unlöslich, aber etwas löslich in kochendem, woraus es beim Erkalten in feinen Nadeln anschiefst. Von Alkohol wird es aufgelöst, und von warmem bedeutend mehr als von kaltem. Von concentrirter warmer Salpetersäure wird es nicht zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit veilchenblauer Farbe auf, die aber bald braun, und in der Wärme schwarz wird, unter Entwickelung von schwefliger Säure. Von kochendem kaustischen Kali wird es nicht verändert. Salzbilder erzeugen zwar eine Wasserstoff-

säure damit, aber keine Benzoylverbindung und keine Benzoësäure, sondern andere Producte. Es liefs sich nicht wieder in Bittermandelöl verwandeln. — Um nicht das Interesse dieser höchst interessanten Arbeit zu vermindern, habe ich alle die nun erwähnten Thatsachen hier an einer Stelle und im Zusammenhang abgehandelt, ohne sie in diejenigen Abtheilungen dieses Berichtes zu vertheilen, in welche sie sonst gehören würden.

Organische Molecule.

Bei mikroskopischen Untersuchungen organischer Körper unter Wasser glaubte man kleine, sphärische Theilchen wahrzunehmen, von denen man sich vorstellte, sie könnten vielleicht die integrirenden Molecule sein (natürlicherweise selbst zusammengesetzt aus einer unberechenbaren Anzahl physischer Atome), woraus das organische Gewebe zusammengesetzt ist, und welche man organische Atome genannt hat (vergl. mein Lehrbuch der Chemie, Bd. IV., p. 5.). Ehrenberg *), der mit ungewöhnlichem Erfolge mikroskopische Forschungen in der Zoologie unternommen hat, beweist in einer Abhandlung, die von allen auch nicht zoologischen Freunden wahrer Naturforschung mit Vergnügen gelesen wird, dafs diese Molecule, deren Durchmesser von einigen Verfassern zu ungefähr $\frac{1}{300}$ Millimeter oder $\frac{1}{1200}$ Linie angegeben wird, weit gröfser sind als Infusionsthiere, bei denen er noch deutlich organisirte Theile unterscheiden konnte, und was z. B. noch möglich war, wenn das Thier nicht mehr als $\frac{1}{2000}$ Linie Durchmesser hatte, so dafs also diese sphärischen Körper, was auch sonst ihre Bestimmung sein kann, weder für Molecule, noch für Atome angenommen werden können.

---

*) Poggend. Annalen, XXIV. 1.

Analyse organischer Körper durch Verbrennung.

Brunner *) hat verschiedene Vorschriften für die Analyse organischer Körper gegeben, die hier angeführt zu werden verdienen. Um den zur Untersuchung bestimmten Körper von Wasser zu befreien, schreibt er das Trocknen im luftleeren Raum vor in der Art, dafs Luft, die durch Chlorcalcium gegangen ist, abwechselnd eingelassen und wieder ausgepumpt wird. Das Gefäfs, worin sich der zu trocknende Körper befindet, wird mit einem Gefäfs umgeben, worin Wasser gekocht wird. Wenn er auf diese Weise nichts mehr an Gewicht verliert, wird das Gefäfs, worin er enthalten ist, mit einem anderen umgeben, worin man ein Gemische von Wasser und Schwefelsäure, welches +110° bis 120° als Siedepunkt hat, zum Kochen bringt. Wenn der Körper alsdann nichts mehr an Gewicht verliert, so ist er trocken. — Da verschiedene Körper bei einer etwas erhöhten Temperatur zu einer zähen Masse schmelzen, welche das Wasser stärker zurückhält, als es mit dem Pulver der Fall ist, so macht Brunner den Vorschlag, 2 Th. eines so geschmolzenen oder zähe fliefsenden Körpers mit 3 bis 4 Th. frisch geglühten Kohlenpulvers genau zu vermischen, und das Gemenge zu trocknen und zu wägen. Ich halte mich nicht bei den Vorsichtsmaafsregeln auf, die zur Vermeidung eines fehlerhaften Resultats empfohlen werden, weil, wenn auch ein solches vermieden werden könnte, was ich nicht für möglich halte, ein wenig Geduld doch immer besser zum Ziele führen wird. Die Kohle enthält stets eingesogene Luft, wovon sie beim Einsaugen eines liquiden Körpers einen Theil verliert, der nicht wieder aufgenommen wird. Sie enthält aufserdem Asche, deren Bestandtheile auf eine

*) Poggend. Annalen, XXVI. 497.

nicht vorherzusehende Weise auf den zum Trocknen bestimmten Körper influiren könnten. Besser wäre jedenfalls Platinschwamm, besonders da die so getrocknete Substanz direct bei dem Verbrennungsversuch angewendet werden könnte. — Die Art, deren ich mich bei der Analyse der Bleioxyd-Verbindung organischer Körper bediene, und die darin besteht, dafs eine abgewogene Menge davon in einem offenen Glas- oder Porzellangefäfs verbrannt, der Rückstand gewogen, das Bleioxyd mit Essigsäure ausgezogen, das zurückbleibende Blei gewogen, und diesem die zu seiner Oxydation erforderliche Sauerstoffmenge hinzugefügt wird, glaubt Brunner dadurch zu verbessern, dafs er den zu verbrennenden Körper mit dem 2- bis 3fachen Gewicht reinen Quarzsandes vermischt, das Gemenge unter Umrühren auf einem Uhrglase röstet, bis es gänzlich in ein rein gelbes Pulver verwandelt ist und beim Umrühren keine glimmenden Punkte mehr zeigt. Durch diese Methode wird unstreitig eine vollständige Verbrennung erreicht, dagegen aber geht gerade das, was mit diesem Verfahren bezweckt wird, absolute Genauigkeit, verloren. Einen Körper mit einem anderen genau zusammen zu wägen und zu vermischen, veranlafst schon die Möglichkeit zu Fehlern, aber beim Rösten umzurühren gibt unvermeidlich Fehler. — Brunner's Apparat zur Analyse durch Verbrennung ist recht sinnreich, und wird gewifs in vielen Fällen passend sein. Die Verbrennungsröhre und der Apparat zur Aufsammlung des Wassers und Gases ist ungefähr von der Art, wie der von mir angewandte und in meinem Lehrbuch beschriebene Verbrennungsapparat; statt dafs aber die Verbrennungsröhre am hinteren Ende zugeschmolzen ist, ist sie bei Brunner offen, und hier wird die zu verbren-

nende Substanz eingelegt. Im Anfang der Röhre, d. h. zunächst am ausgezogenen Ende derselben, durch welches die Verbrennungsproducte abgeleitet werden sollen, liegt etwas Amianth, darauf kommt 1½ Zoll lang Kupferoxyd, darauf wieder etwas Amianth, und dann die zu verbrennende Substanz, gemengt mit ihrem 15- bis 20fachen Gewicht reinem Quarzpulver, und so eingefüllt, daſs bei horizontaler Lage der Röhre ihr oberes Viertel der Länge nach leer ist; zuletzt kommt wieder etwas Amianth. Das offene Ende wird vermittelst einer Kautschuckröhre an einen mit reinem und trocknem Sauerstoffgas gefüllten kleinen Gasbehälter befestigt, aus dem das Gas durch einfließsendes Quecksilber ausgetrieben werden kann. Um die Verbrennung zu bewerkstelligen, wird das Kupferoxyd mit einer Argandschen Spirituslampe erhitzt und während der ganzen Operation im anfangenden Glühen erhalten. Die atmosphärische Luft wird durch ein wenig Sauerstoffgas ausgetrieben, und dann das Quarzgemenge mit einer anderen Spirituslampe erhitzt, indem man sie allmälig von dem einen Ende nach dem anderen zu weiter rückt, in dem Grade, als man sieht, daſs das erhitzte Stück vollkommen ausgebrannt ist. Das Kupferoxyd dient nur dazu, um vollkommen zu oxydiren, was vielleicht unvollständig verbrannt bis dahin gelangt wäre, und es wird dabei von dem überschüssig durchgehenden Sauerstoffgas unaufhörlich wieder oxydirt. Um nicht durch die Neigung des Kupferoxyds, Feuchtigkeit anzuziehen, Fehler zu veranlassen, wird es kurz vorher geglüht und in dem bedeckten Tiegel unter einer Glasglocke über Schwefelsäure erkalten gelassen. Der Inhalt des Sauerstoffgas-Behälters entspricht 16 Unzen Wasser für 0,3 Gramm zu verbrennender Substanz. Für stick-

stoffhaltige Substanzen ist diese Verbrennungsmethode nicht anwendbar; Brunner wendet in diesem Falle das gewöhnliche Gemenge mit Kupferoxyd an, legt aber in das Ende der Röhre zweifach kohlensaures Kali; er wendet dabei eine mehr als 76 Millimeter lange Gasentwickelungsröhre an, pumpt die Luft aus, treibt Kohlensäuregas aus dem Salz aus, pumpt wiederum aus, entwickelt Kohlensäuregas und pumpt von Neuem aus, so dafs vor anfangender Verbrennung zuletzt alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist. Statt des wasserhaltigen Kali-Bicarbonats wäre gewifs kohlensaures Bleioxyd viel passender gewesen.

Ich habe diese Methoden darum angeführt, weil sie zweckmäfsig sind, und nicht darum, weil ich sie im Allgemeinen für leichter ausführbar halte, als die bereits in Anwendung gebrachten; es gibt aber Fälle, wo eine Methode einer anderen vorzuziehen ist. Die gewöhnliche Methode zur Verbrennung stickstofffreier Substanzen mit Kupferoxyd in einer Röhre, in deren Ende sich ein wenig geschmolzenes chlorsaures Kali befindet, läfst gewifs wenig zu wünschen übrig *). Brunner bemerkt zwar, dafs dabei zum Austrocknen der Masse im luftleeren Raum, nach dem Einfüllen in die Röhre, Einrichtungen und Operationen erforderlich seien, die umständlicher sein müfsten, als die von ihm gewählte Methode. Ich darf aber hinzufügen, dafs diefs nach demselben Prinzip, wie die nach ihm eben angeführte Trocknung

*) Eben so die so einfache und sichere Methode von Liebig, und die Anwendung der in Poggend. Annalen, XXVI. p. 330. beschriebenen, kleinen Handluftpumpe. Wer jemals nach dieser Methode Analysen der Art gemacht hat, wird sich gewifs nach keiner andern umsehen. W.

im luftleeren Raum geschieht, allein mit einer weit einfacheren Vorrichtung.

Noch eine andere Arbeit über die Analyse organischer Substanzen durch Verbrennung ist von Henry und Plisson bekannt gemacht worden *). Auch aus dieser, die eigentlich eine Umschreibung früherer Vorschläge ist, kann der Leser nichts Anwendbares entnehmen, was nicht schon früher von Anderen vorgeschlagen und angewendet gewesen wäre.

Prüfung organischer Stoffe vor dem Löthrohr.

Eine Reihe von Versuchen über das Verhalten organischer Stoffe vor dem Löthrohr ist von v. Günther und von Lindner **) in Beziehung auf Anwendung zur Erkennung solcher Stoffe ausgeführt worden. In Betreff des Einzelnen muſs ich auf ihre Abhandlungen verweisen. Die Umstände, die ihnen hierbei als Erkennungs-Reactionen dienten, waren: ungleich leichte Schmelzbarkeit, mit oder ohne anfangende Verkohlung, mit oder ohne Aufblähen, der Geruch beim Verkohlen der Masse, der Rauch vor und während der Entzündung der Masse mit Flamme, ruſsige oder nicht ruſsige Flamme, Flüchtigkeit, Menge und Aussehen der Asche, ungleiche Verbrennlichkeit der Kohle, Phosphorescenz u. s. w. Es ist klar, daſs, wenn man mit Urtheil diese und vielleicht noch andere Umstände anwendet, man zu brauchbaren Resultaten auf diesem Wege gelangen kann, wenn man auch niemals die Sicherheit wie bei unorganischen Körpern erreichen wird; immer aber bleiben die ersten Versuche auf diesem Wege lobenswerth. Sie wurden veranlaſst durch einen von dem Verein studirender Pharmaceuten in München ausgesetzten Preis,

*) Journal de Pharm. XVIII. 286.
**) Buchner's Repert. XLI. 44. 117.

den v. **Günther** gewann, während **Lindner** das Accessit erhielt.

Pflanzensäuren. Essigsäure. **Sebille-Auger** *) hat einige bemerkenswerthe Thatsachen über solche Essigsäure, welche bei gewöhnlicher Lufttemperatur starr ist, mitgetheilt. Die beste Bereitungsmethode ist aus essigsaurem Natron und Schwefelsäure. Letztere wird vor der Anwendung zum Kochen erhitzt, um sie von allem eingesogenen Wasser zu befreien. Das essigsaure Natron läſst man verwittern, pulvert es und trocknet es noch weiter in einem guſseisernen Kessel aus, mit der Vorsicht, daſs es nicht schmilzt, worauf man 3 Th. essigsaures Natron mit 9,7 Th. concentrirter Schwefelsäure in einem völlig trocknen Apparat destillirt. Diese Schwefelsäuremenge möchte indessen zu groſs sein, denn sie beträgt ungefähr 6 Mal so viel, als erforderlich ist, um mit dem Natron des Salzes zweifach schwefelsaures Natron zu bilden. Die Destillation ist beendigt, wenn die Masse geschmolzen ist. — Bei der fabrikmäſsigen Ausführung dieser Methode erhält man das Destillat leicht mit etwas Schwefelsäure verunreinigt, weshalb man es über ein wenig wasserfreies essigsaures Natron umdestilliren muſs. Gegen das Ende bewirkt es ein starkes Stoſsen und erfordert Vorsicht. Die condensirte Säure krystallisirt bei +15° in feinen Lamellen. Bisweilen läſst sie sich unter +15° abkühlen ohne zu erstarren; aber bei der geringsten Bewegung erstarrt sie unter Wärme-Entwickelung. Die auf Papier getrockneten Krystalle schmelzen erst bei +22°. Nach **Sebille-Auger** soll die krystallisirte Säure nach dem Schmelzen erst bei einer bedeutend niedrigeren Temperatur als zuvor erstarren,

*) Journ. de Chimie med. VIII. 233.

Ihr Siedepunkt ist $+119^{\circ}$. Eine so beschaffene Säure kann für 8 Francs (etwas über 2 Thaler) das Pfund hergestellt werden, und gilt im Handel 12 Francs. Will man sie nicht von dieser Stärke haben, so kann sie viel wohlfeiler geliefert werden.

Zusammensetzung der Essigsäure.

Matteucci *) hat gefunden, dafs ich die wahre Zusammensetzung der Essigsäure unrichtig verstanden habe. Er findet, dafs die von mir, in Betreff der Zusammensetzung organischer Verbindungen, geäufserte Meinung, einer richtigen Ansicht davon hinderlich gewesen sei, wie diefs nun offenbar aus den Resultaten hervorgehe, welche Gay-Lussac, Dumas u. a. aus der Analyse des Aethers und Alkohols gezogen haben, und verwundert sich, dafs so ausgezeichnete Chemiker, wie Liebig, Wöhler und Robiquet gegen die letzteren, so entscheidend richtigen Ansichten Einwendungen machen konnten. Zufolge seiner Versuche glaubt Matteucci dahin gekommen zu sein, dafs er beweisen kann, dafs wenigstens einige Pflanzensäuren eine analoge Zusammensetzung wie die Blausäure haben, d. h., dafs sie Wasserstoffsäuren von einem zusammengesetzten Körper seien, wobei er die Bestandtheile des Wassers in der wasserhaltigen Säure zu denen der Säure addirt, und so zuerst die richtige Anzahl von einfachen Atomen in der Säure erhalten zu haben glaubt. Nachdem er viele verschiedene Arten angegeben hat, wie nach dieser Ansicht die Essigsäure nicht zusammengesetzt sein kann, kommt er zuletzt zu der richtigen Ansicht, die $(C^4O^4)+8H$ ist, und diefs fin-

---

*) Della composizione degli acidi vegetabili e specialmente dell' acido acetico, osservazioni di C. Matteucci. Forli 1832. Eine kleine, 14 Seiten lange Abhandlung, die ich mit der Post zugeschickt erhielt.

det er analog mit $\mathrm{CN}+\mathrm{H}$ in der Cyanwasserstoffsäure, wiewohl bei letzterer die Sättigungscapacität von der Art ist, dafs aller Wasserstoff von der Basis, womit sich die Säure verbindet, oxydirt wird, während dagegen bei der Essigsäure nur $\frac{1}{4}$ vom Wasserstoff mit dem Sauerstoff der Basis Wasser bilden würde. Den Beweis für die Richtigkeit seiner Ansicht entnimmt er aus folgendem Versuch: In ein mit reinem Chlorgas gefülltes Gefäfs wurde ein wenig concentrirte Essigsäure gebracht, (letztere war durch Destillation von essigsaurem Kupferoxyd in einer Porzellanretorte und nachherige Rectification erhalten, enthielt also natürlicherweise viel Spiritus pyroaceticus). Als dieses Gemische dem Sonnenlicht ausgesetzt wurde, condensirte es sich, und beim Oeffnen des Gefäfses über Quecksilber blieb eine Portion Gas zurück, die nach ihm eine Verbindung von Chlor mit Kohlenoxyd (Phosgen) war; im Uebrigen hatte sich Salzsäure und ein ölartiger, krystallisirender Körper gebildet, letzterer in geringer Menge. Es war also klar, dafs sich das Chlor zwischen die beiden Bestandtheile der Essigsäure, das Kohlenoxyd und den Wasserstoff, getheilt hatte. Allein ein noch kräftigerer Beweis ist folgender: Man braucht nur einen Strom von Kohlenoxydgas durch ein Gemenge von Wasser und Kupfer (letzteres wie es durch Reduction mit Wasserstoffgas erhalten wird) zu leiten, so oxydirt sich das Kupfer auf Kosten des Wassers, und der Wasserstoff verbindet sich mit dem Kohlenoxyd zu Essigsäure, die mit dem Oxyd eine blaue Auflösung bildet; bei Anwendung von Kupferoxyd geht diefs nicht. Matteucci hat indessen einen kleinen Umstand hierbei vergessen, der eine experimentale Widerlegung seines Versuchs ganz überflüssig macht, dafs nämlich für jedes Atom

Essigsäure, das sich bildet, 4 Atome Kupfer oxydirt werden müssen, und sich also wohl das Kupfer mit einem basischen Salz überkleiden konnte, während sich aufserdem noch ein Atom Kupferoxyd im Ueberschufs bildete, wenn überhaupt die Beobachtung auf irgend eine Weise richtig wäre; aber eine grünblaue Auflösung könnte nicht entstehen. — Eine solche Bildung der Essigsäure wäre, auch ohne alle theoretische Anwendung, eine wichtige Entdeckung. Vergebens liefs ich aber ein Gemenge von mit Wasserstoffgas reducirtem Kupfer und Wasser über Quecksilber in einer mit Kohlenoxydgas angefüllten Glocke eingeschlossen stehen; es war nach mehreren Tagen keine Spur von gegenseitiger Einwirkung zu entdecken.

Citronensäure. Sättigungscapacität u. Zusammensetzung.

Ich habe über die Zusammensetzung und Sättigungscapacität der Citronensäure einige Versuche angestellt *). Aufgefordert von einem meiner wissenschaftlichen Freunde, die Zusammensetzung dieser Säure näher zu untersuchen, mit besonderer Rücksicht auf ihren Wasserstoffgehalt, nahm ich in Folge hiervon diese Versuche vor. Dabei stiefs ich auf den Umstand, dafs ich ein citronensaures Bleioxyd, dessen Zusammensetzung mit der früher von mir bestimmten Zusammensetzung der Citronensäure übereinstimmte, nicht erhalten konnte. Diese Abweichung wurde dann Veranlassung zur weiteren Ausdehnung der Versuche. Es ergab sich, dafs bei der Analyse und Verbrennung des ausgewaschenen citronensauren Bleioxyds Kohlensäure und Wasser in einem Verhältnisse erhalten wurden, welches darin vollkommen mit meiner älteren Angabe übereinstimmte,

---

*) K. Vet. Acad. Handl. 1832. pag. 120. u. Poggend. Annalen, Bd. XXVII. 281.

dafs in dieser Säure Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zu einer gleichen Atomen-Anzahl enthalten sind, und dafs die wahrscheinlichste Anzahl davon, die 1 Atom Citronensäure ausmacht, 4 Atôme von jedem Element ist.

Citronensaures Bleioxyd.

Bei Untersuchung des citronensauren Bleioxyds ergab es sich, dafs diese Säure mit Bleioxyd mehrere Salze bildet. Wird citronensaures Bleioxyd bis zur völligen Sättigung in sehr verdünnter, kochender Salpetersäure aufgelöst, so schiefst beim Erkalten ein saures Salz daraus an, welches Sesquicitrat ist, $\dot{Pb}^2 \bar{C}^3 + 2\dot{H}$. Beim Auswaschen mit Wasser wird dieses Salz allmälig aber langsam zersetzt, indem sich ein saureres Salz auflöst, welches für sich nicht darstellbar ist, und diese Zersetzung hört nicht eher auf, als bis das Ungelöste in basisches Salz umgewandelt ist. Völlig eben so wird das neutrale citronensaure Bleioxyd zersetzt, und diefs ist Ursache, warum man nicht durch Fällung und Auswaschung des Niederschlags neutrales citronensaures Bleioxyd auf einem und demselben Sättigungspunkt bei zwei verschiedenen Bereitungen erhalten kann. — Die Citronensäure gibt mit Bleioxyd zwei basische Salze. Das eine wird erhalten, wenn citronensaures Bleioxyd mit verdünntem kaustischen Ammoniak behandelt wird; der ungelöst bleibende Theil ist ein basisches Salz, welches aus $4\dot{Pb} + 3\bar{C}$ besteht, eine ungewöhnliche Zusammensetzung, worin die Säure mit doppelt so viel Bleioxyd als im Sesquicitrat gesättigt ist. Das zweite Salz wird erhalten, wenn man das frisch gefällte, noch feuchte, aber ausgewaschene citronensaure Bleioxyd mit einer Lösung von basischem essigsauren Bleioxyd digerirt, wobei das essigsaure Salz neutral wird. Die Zusammensetzung des mit Bleioxyd ge-

sättigten citronensauren Salzes ist $\dot{Pb}^2\bar{C}$, und die Säure nimmt darin doppelt so viel Basis als in dem neutralen Salz auf.

Citronensaure Baryterde.

Wird eine Lösung von Chlorbarium mit einer Lösung von neutralem, krystallisirtem citronensauren Natron gefällt, so erhält man neutrale citronensaure Baryterde, mit chemisch gebundenem Wasser, $=\dot{Ba}\bar{C}+2\dot{H}$. Bei $+100^{\circ}$ geht das Wasser weg und es bleibt das wasserfreie neutrale Salz zurück. Aber diese Basis gibt mit der Citronensäure auch ein saures Salz, welches erhalten wird, wenn das neutrale in kochender verdünnter Citronensäure aufgelöst und die Auflösung abgedampft wird, wobei es anschiefst. Dieses Salz hat eine sehr anomale Zusammensetzung. Der Sauerstoff der Säure beträgt darin das 5fache von dem der Basis, und seine Formel wird, wenn man die Formel der Säure ausschreibt, $\dot{Ba}C^5H^5O^5+\dot{H}$. Ein Sesquicitrat gab die Baryterde nicht, wohl aber ein Bicitrat, welches zu einem Gummi eintrocknet und sich beim strengsten Austrocknen durchsichtig erhält.

Citronensaure Kalkerde.

Die Verbindungen der Citronensäure mit der Kalkerde sind analog mit den Barytsalzen. Das neutrale Salz enthält nur 1 Atom Wasser, welches bei $+100^{\circ}$ weggeht. Aufser dem anomalen sauren Salz scheint es noch ein Sesquicitrat und ein Bicitrat zu geben. Letzteres ist gummiartig, krystallisirt aber nach völligem Austrocknen.

Citronensaures Natron.

Das citronensaure Natron krystallisirt langsam aber regelmäfsig aus einer sich selbst überlassenen concentrirten Auflösung. Dieses Salz bietet eine grofse Merkwürdigkeit dar; wird es bis zu $+100^{\circ}$ erhitzt, so verliert es $17\frac{1}{2}$ p. c. an Gewicht, ohne bei $+110^{\circ}$ mehr zu verlieren. Das bei 110° ge-

trocknete Salz ist $\dot{\text{Na}}\bar{\text{C}} + \dot{\text{H}}$. Das Wasser, welches es beim Trocknen im Wasserbade verliert (0,175), macht $2\frac{1}{3}$ Atom aus. Diefs ist eine Anomalie; das Resultat aber ist constant. Wird ein Atomgewicht des bei +110° getrockneten Salzes, welches noch 1 Atom chemisch gebundenes Wasser enthält, bis zu +190° erhitzt, so verliert es nicht allein dieses Atom Wasser, sondern noch $\frac{1}{3}$ Atom mehr, und dann nichts mehr bis bei +255°, wo es durch die Hitze zerstört zu werden anfängt. Das Salz, welches bei +190° sein Wasser und so viel vom Sauerstoff und Wasserstoff der Säure verloren hat, als $\frac{1}{3}$ Atom entspricht, löst sich wieder vollkommen und ohne Farbe in Wasser auf, und gibt nach dem Krystallisiren wieder unverändertes, citronensaures Natron, welches nach dem Trocknen bei +100° wieder vollkommen sein früheres Gewicht hat. Diese von dem gewöhnlichen Verhalten abweichenden Resultate kann ich nicht erklären; es scheint aber eine den neutralen citronensauren Salzen, mit den stärkeren Basen, gemeinschaftliche Eigenschaft zu sein, bei einer +200° nahe kommenden Temperatur $\frac{1}{3}$ Atom Wasser zu verlieren, welches das Salz in Berührung mit Wasser wieder aufnimmt. Citronensaure Baryterde, die bei +100° ihr chemisch gebundenes Wasser verloren hat, erleidet durch Erhitzen bis zu +150° keinen neuen Verlust; aber nach dem Erhitzen bis zu +190° hat sie 3 Procent an Gewicht verloren, was sich durch längere Einwirkung dieser Temperatur nicht vermehrt, und dem Gewicht von $\frac{1}{3}$ Atom Wasser entspricht. Wird es alsdann mit Wasser übergossen und bei +100° getrocknet, so findet man, dafs es seine 3 Procent wieder aufgenommen hat. Bei den sauren citronensauren Salzen findet dieser Umstand nicht statt.

Das Natron bildet ein Sesquicitrat und ein Bicitrat. Beide trocknen zu einem klaren Gummi ein, schiefsen aber zuletzt gänzlich zu einer krystallinischen Masse an. Kali und Lithion geben ähnliche Salze wie das Natron.

Mehrere Arten von wasserhaltiger Citronensäure.

Es bleibt mir noch übrig, eines nicht minder sonderbaren Verhaltens der Citronensäure zum Wasser zu erwähnen. Meine älteren Versuche hatten gezeigt, dafs sich die Citronensäure nach zwei Verhältnissen mit Wasser verbinden kann, in denen die Säure 3 und 6 Mal den Sauerstoff des Wassers enthält. Diese entsprechen vollkommen z. B. dem Bleioxyd-Sesquicitrat und dem basischen Bleisalz, in welchem die Säure doppelt so viel Oxyd als im Sesquicitrat aufnimmt. Aber eine den neutralen Salzen entsprechende Verbindung war nicht bekannt. Leopold Gmelin führt in seinem vortrefflichen Handbuch (3te Aufl. II. 86.) an, dafs wasserhaltige Citronensäure, gleich anderen wasserhaltigen Pflanzensäuren, bei +100° nicht das Geringste verliere, während nach meinen Versuchen die krystallisirte Säure schon bei +50° verwitterte. Um hierüber Gewifsheit zu erlangen, löste ich bei +100° bis zur völligen Sättigung von derjenigen Citronensäure in Wasser auf, die die Eigenschaft hatte zu verwittern, und liefs die Lösung langsam erkalten, wobei sie in Krystallen anschofs, dem Ansehen nach verschieden von denen, die ich aufgelöst hatte. Diese Krystalle verloren bei +100° kein Wasser. Bei einer etwas darüber erhöhten Temperatur schmolzen sie zu einem klaren farblosen Liquidum, welches beim Erkalten zu einem glasartigen Körper erstarrte; auch hierbei hatte die Säure nicht wesentlich von ihrem Wasser verloren, und war wieder zu unveränderter Citronensäure in Wasser löslich. Diese war $\dot{H}\bar{C}$, worin

der Sauerstoff der Säure 4 Mal so grofs ist, wie der des Wassers.

Als die Lösung, woraus sich diese Krystalle abgesetzt hatten, der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde, wurden Krystalle von der verwitternden Art erhalten, so dafs also die eine Verbindung beim Krystallisiren während des Abkühlens, und die andere beim freiwilligen Verdunsten erhalten wird. Aber worin besteht zwichen beiden der Unterschied? Es ist etwas mehr als die Wassermenge, denn die eine Verbindung, die wir durch $2\dot{H} + C^6 H^6 O^6$ ausdrücken können, verliert bei einer sehr geringen Menge die Hälfte ihres Wassergehalts; die andere dagegen, $= \dot{H} + C^4 H^4 O^4$, verliert nicht eher etwas, als bis sie zersetzt zu werden anfängt, und enthält doch $\frac{1}{3}$ Wasser mehr, als in der vorhergehenden nach dem Verwittern zurückbleibt. Dem zufolge wird es wahrscheinlich, dafs die Elemente der Citronensäure durch sehr unbedeutende Umstände veranlafst werden, sich nach mehreren polymerischen Verhältnissen umzulegen, und dafs die Salze, die wir oben Sesquicitrate genannt haben, und die basischen Verbindungen, worin sich die Basis des Sesquicitrats verdoppelt, d. h. worin die Säure 3 Mal den Sauerstoff der Basis enthält, eine Säure enthalten, die aus $C^6 H^6 O^6$ zusammengesetzt ist; die neutralen Salze dagegen, mit ihrem entsprechenden basischen Salz und ihren Bicitraten, eine Säure enthalten, die aus $C^4 H^4 O^4$ zusammengesetzt ist, gleich wie wir in den beiden sauren abnormen Baryt- und Kalkerde-Salzen eine Säure zu haben scheinen, die $C^5 H^5 O^5$ ist. — Der Umstand, dafs die Citronensäure alle Elemente in einer gleichen Atomenanzahl enthält, macht ein solches Verhältnifs möglich. Indessen dürfen wir uns nicht verhehlen, dafs auch

diese

diese Erklärung hinkend ist, denn im Falle sie richtig wäre, dürften vielleicht die Sesquicitrate nicht sauer sein. Auch erklärt sie nicht das bei dem Krystallwasser des Natronsalzes beobachtete, von den gewöhnlichen Regeln abweichende Verhalten, und nicht den Verlust von $\frac{1}{3}$ Atom Wasser beim Erhitzen von neutralen citronensauren Salzen bis zu +190°. Die richtige Theorie dieser Erscheinungen müfste aber erklären, wie alle diese beobachteten Thatsachen mit den Naturgesetzen in Uebereinstimmung zu bringen sind.

Wird Citronensäure bei einer Temperatur geschmolzen, die ihre Zusammensetzung zerstört, so gibt sie eine braune, durchscheinende Masse. Wird diese in sehr wenigem warmen Wasser aufgelöst und zum freiwilligen Verdunsten hingestellt, so schiefst daraus eine andere Säure in kleinen weifsen Körnern an, welche von der bitteren extractartigen Masse befreit werden können. Diese Säure ist keine der früher bekannt gewesenen, wenn sie anders nicht Akonitsäure ist, mit der sie in vieler Hinsicht Aehnlichkeit hat. Hr. Dahlström, welcher sich in meinem Laboratorium mit Versuchen über die Eigenschaften der Akonitsäure beschäftigt hat, hat es übernommen, eine vergleichende Untersuchung mit der oben erwähnten, aus der Citronensäure gebildeten Säure anzustellen.

Aepfelsäure.

Liebig *) hat die Aepfelsäure einer neuen Analyse unterworfen und hat gefunden, dafs sie genau dieselbe Zusammensetzung hat, wie die Citronensäure, von der sie also eine isomerische Modification ist, ähnlich wie die Traubensäure von der Weinsäure.

*) Privatim mitgetheilt.

Schon die im Jahresbericht 1832, p. 217., angeführte Analyse kam diesem Resultat nahe.

Guérin *) hat durch Versuche auszumitteln gesucht, ob die Säure, die durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zucker, Gummi oder Stärke entsteht, und die man für Aepfelsäure gehalten hat, in der That diese ist. Schon im Jahresbericht 1832, p. 218., führte ich Trommsdorff's Versuche hierüber an, welche ihm ein verneinendes Resultat gaben, indem er unter andern fand, dafs das mit dieser Säure gebildete Bleisalz nicht in kochendem Wasser löslich und nicht krystallisirbar ist, wie es das äpfelsaure thut. Auch Guérin schliefst aus seinen Versuchen, dafs diese Säure nicht Aepfelsäure sei. Besonders schliefst er es daraus, dafs er die Säure nicht krystallisirt habe erhalten können. Dagegen löste sich sein Bleisalz in kochendem Wasser und krystallisirte beim Erkalten in Schuppen, ganz ähnlich dem äpfelsauren Blei; ferner gab die Säure mit Ammoniak ein saures krystallisirendes Salz, unlöslich in Alkohol, — beides so übereinstimmende Verhältnisse mit der Aepfelsäure, dafs es wohl möglich wäre, dafs Guérin's Versuche das Gegentheil von dem Resultat beweisen, das er selbst daraus gezogen hat.

Brenzweinsäure.

Ueber die Brenzweinsäure sind von Gruner **) ausführliche, und allem Anschein nach gute, Untersuchungen angestellt worden. Das Resultat davon ist in der Kürze folgendes: Am besten erhält man die Säure durch langsame Destillation von Weinsäure, bis zuletzt nur Kohle übrig bleibt. Auch kann sie aus einigen sauren weinsauren Salzen erhalten

*) Annales de Ch. et de Ph. XL. 280.

**) Trommsdorff's N. Journal, XXIV. St. 2. p. 55.

werden, aber in geringerer Menge. Roher Weinstein, weinsaurer Kalk und Baryt geben nichts. Das Destillat wird von dem Oel abgeseiht und mit einer Lösung von Bleizucker gefällt. Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure zersetzt. Die wäſsrige Lösung der Säure wird im Wasserbade concentrirt und dann zum freiwilligen Verdunsten hingestellt. Die mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene behält lange einen üblen Geruch. Auch kann man die abgeseihte Säure mit kohlensaurem Baryt sättigen, durch Verdunsten concentriren und das brenzweinsaure Salz mit Alkohol niederschlagen, welcher essigsauren Baryt aufgelöst behält, worauf man ersteres durch Schwefelsäure zersetzt. Die Säure krystallisirt in sternförmig vereinigten Nadeln, ist farblos, durchsichtig, ohne Geruch und von angenehm saurem Geschmack. Sie schmilzt bei +100° und verliert 8 p. c. Wasser, behält aber noch 13 proc. zurück, welches sich erst durch eine Basis abscheiden läſst. Diese 13 proc. machen 1 Atom Wasser aus. Die beim Trocknen weggehenden 8 proc. scheinen in keinem gewöhnlichen Verhältniſs zur Säure zu stehen; vielleicht hat sich hier ein Beobachtungsfehler eingeschlichen. Die Säure ist sublimirbar, wobei jedoch ein Theil in ein süſs schmekkendes und angenehm riechendes Oel, welches einen Theil der Säure auflöst, zersetzt wird. Dabei bildet sich auch etwas Wasser. In offner Luft ist die Säure entzündlich. Bei +15° wird sie von 3 Th. Wasser aufgelöst. Diese Lösung wird leicht gelb oder braun; nach dem Abdampfen erhält man nur einen Theil der Säure wieder unverändert krystallisirt, indem sich der übrige Theil in eine gelbe zähe Masse verwandelt, wie es scheint unter gleichzeitiger Bildung von ein wenig Essigsäure. Sie ist in

Alkohol und Aether löslich. Von Chlor soll sie in Citronensäure verwandelt werden, was, so große Wahrscheinlichkeit es auch zufolge der Zusammensetzung der Brenzweinsäure für sich hat, doch einer näheren Untersuchung bedarf. Von Schwefelsäure und Salpetersäure wird sie in der Kälte nicht verändert. Salzsäure wirkt nicht darauf.

Nach Gruner's Analyse besteht diese Säure aus 41,140 Kohlenstoff, 5,0375 Wasserstoff und 53,3225 Sauerstoff $= C^4 H^6 O^4$ oder $C^4 H^6 + 4O$. Ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{4}$ von ihrem Sauerstoffgehalt $= 13,455$, und ihr Atom wiegt 743,1885. Es ist bemerkenswerth, dafs sie dasselbe Radical wie die Essigsäure enthält, verbunden mit einem Atom Sauerstoff mehr als in dieser, welche $C^4 H^6 + 3O$ ist. Gruner schlägt für die Brenzweinsäure das Zeichen $\overset{=}{\mathrm{T}}$ vor.

Brenzweinsaure Salze.

Diese Säure bildet eigene Salze; die mit den Alkalien und alkalischen Erden sind krystallisirbar und in Wasser und Alkohol löslich. Bei höherer Temperatur verkohlen sie sich unter Aufblähen und Ausstofsung eines unangenehmen Geruchs, entzünden sich und verbrennen mit gelber Flamme. Ihre verdünnten wäfsrigen Auflösungen zersetzen sich bei höherer Temperatur wie die Säure selbst, indem sich die Base mit Kohlensäure und wahrscheinlich auch mit Essigsäure verbindet, unter gleichzeitiger Bildung einer braunen Materie. Mit Schwefelsäure, Mangansuperoxyd und Wasser destillirt, geben sie Ameisensäure.

Die Salze mit alkalischer Basis krystallisiren in feinen Nadeln. Das *Kalisalz*, welches in der Luft etwas feucht wird, enthält 14,62 proc., oder 2 At. Krystall-Wasser. Im *Natronsalz* fand er 20,9 p. c. Wasser, was $2\frac{2}{3}$ Atom ausmacht. Das Kalksalz ist

in Wasser schwerlöslich. Wird die Säure bei gewöhnlicher Temperatur auf kohlensauren Kalk gegossen, so bildet sich ein saures Salz, aus dem sich beim Verdunsten eine Portion neutrales Salz absetzt, worauf der gelbe Rückstand zu einer nicht krystallinischen gelben Masse eintrocknet. Alkohol zieht aus dieser eine Portion Säure aus und verwandelt den Rückstand in neutrales Salz. Auch aus der Auflösung dieses Salzes fällt Alkohol das letztere Salz, da es in diesem unlöslich ist. Es krystallisirt in glänzenden, in der Luft verwitternden Nadeln. Die *Barytsalze*, das saure und das neutrale, verhalten sich wie die Kalksalze. Das neutrale enthält 2 Atome Wasser oder 12 proc. Das saure, mit Kali gesättigt, gibt ein leichtlösliches, krystallisirendes Doppelsalz, $=\dot{\mathrm{B}}\mathrm{a}\,\overline{\overline{\mathrm{T}}}+\dot{\mathrm{K}}\,\overline{\overline{\mathrm{T}}}+2\dot{\mathrm{H}}$, welches bei $+125^{\circ}$ kein Wasser verliert. Auf gleiche Weise erhält man mit Natron ein in durchsichtigen Prismen krystallisirendes Doppelsalz. Das *Strontiansalz* verhält sich wie das Kalksalz, krystallisirt in 4seitigen Prismen, enthält 13,88 p. c. oder 2 At. Wasser, ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Das *Bleioxydsalz* ist in Wasser schwerlöslich. Es krystallisirt aus der in der Wärme gesättigten Lösung, oder bei seiner Bildung durch doppelte Zersetzung, einige Zeit nach der Vermischung der Flüssigkeiten, in sternförmig gruppirten Nadeln. Es enthält 9,58 proc. oder 2 At. Wasser. Wird es mit kaustischem Ammoniak behandelt, so bleibt ein basisches Salz ungelöst, dessen Zusammensetzung $\dot{\mathrm{P}}\mathrm{b}^{2}\,\overline{\overline{\mathrm{T}}}+\dot{\mathrm{H}}$ ist, und wird die ammoniakalische Lösung verdunstet, so krystallisirt daraus ein Doppelsalz in durchsichtigen, 4seitigen Prismen. Durch wiederholtes Auflösen und Abdampfen verliert es sein Ammoniak und verwandelt sich in eine zähe Masse. Das *Zinkoxydsalz* ist in Was-

ser schwerlöslich. Es wird durch Auflösen von Zinkoxyd in Brenzweinsäure und nachherige Zumischung von Alkohol erhalten, welcher das neutrale Salz in weifsen Flocken abscheidet. Die Lösung des Zinkoxyds in der Säure enthält ein saures Salz, welches zu einer durchsichtigen, glänzenden, in Wasser wieder leicht löslichen Masse eintrocknet. Das *Cadmiumsalz* bildet sich wie das Zinksalz. Das neutrale, mit Alkohol gefällte Salz enthält 6,83 p. c. oder 1 At. Wasser, das es bei +130° verliert. Das saure Salz krystallisirt in kleinen, 4seitigen Nadeln, und ist in Wasser leicht löslich, wiewohl das Cadmiumoxyd ziemlich langsam von der Säure aufgenommen wird. Seine Zusammensetzung ist $\dot{Cd}\,\overline{\overline{T}}^2 + 2\dot{H}$. Das *Eisenoxydsalz* wird erhalten durch Auflösen des Hydrats in der Säure. Die Auflösung ist braun und setzt beim Verdunsten kleine braune, in der Luft unveränderliche Nadeln ab. Das *Kupferoxydsalz* ist schön blaugrün, in Wasser unlöslich, und enthält 15,4 p. c. oder 2 At. Wasser. Von Wasser wird es in ein basisches Salz verwandelt, welches 2 At. Basis auf 1 Atom Säure enthält. Mit Ammoniak bildet das neutrale Salz ein blaues, in Wasser fast unlösliches basisches Doppelsalz, welches sich in Ammoniak löst und daraus durch Alkohol nicht gefällt wird, sich aber beim Verdunsten des Ammoniaks absetzt. Das *Quecksilberoxydsalz* wird erhalten durch Auflösung des Oxyds in der Säure; die Auflösung trocknet zu einer gummiartigen Masse ein, welche von kaltem Wasser zersetzt, von kochendem Wasser aber aufgelöst wird, aus welcher Auflösung sich beim Erkalten kleine, kugelförmige Krystallmassen absetzen. Das *Antimonoxydsalz* ist im Wasser schwerlöslich, kann aber in kleinen, unregelmäfsigen, gelblichen Krystallen erhalten werden.

Zweite Brenzweinsäure.

Aufser der nun beschriebenen Brenzweinsäure hat Gruner noch eine zweite gefunden, die erst gegen das Ende der Destillation kommt, wenn der kohlige Rückstand geglüht wird. Man scheidet diese Säure durch Umdestilliren des vom Oel abgeseihten Destillats ab, bis nur Harz in der Retorte zurückbleibt, aus dem sich bei einer Temperatur von + 125 bis 140° unter Aufblähen Dämpfe entwickeln, welche sich im Halse und Gewölbe der Retorte in Krystallen ansetzen; diese sind die Säure. Sie wird auch bei der Destillation des Kupfersalzes erhalten, aber in beiden Fällen in sehr geringer Menge. Diese Säure bildet durchsichtige, farblose Krystalle, ohne Geschmack und Geruch. In einem offnen Löffel verflüchtiget sie sich bei einer sehr geringen Hitze mit weifsen Dämpfen, die stark zum Husten reizen, worauf sie sich entzündet und mit Flamme verbrennt. In Wasser ist sie fast unlöslich; aber von Alkohol, Aether, flüchtigen Oelen und Essigsäure wird sie aufgelöst; in letzterer ist sie unter den ersten Destillationsproducten der Weinsäure aufgelöst enthalten. Die Alkohol-Lösung röthet das Lackmuspapier. Mit den Alkalien gibt sie lösliche Salze, woraus sie von Säuren, selbst von Essigsäure, gefällt wird. Aus essigsaurem Bleioxyd schlägt sie ein weifses krystallinisches Salz nieder.

Dieselbe Säure wird auf gleiche Weise, auch durch Destillation der Traubensäure erhalten, wiewohl die Brenztraubensäure im Uebrigen ihren Eigenschaften nach characteristisch verschieden ist von der Brenzweinsäure, von der sie möglicherweise eine isomerische Modification sein könnte.

Da es bekannt ist, dafs mehrere Säuren bei der trocknen Destillation mehr als eine Brenzsäure bilden, so ist unsere, schon an sich verwerfliche No-

menclatur für diese Destillationsproducte nun nicht mehr ausreichend. Für diese, auf wissenschaftliche Prinzipien gegründete, und nicht zu lange und für die Aussprache nicht unangenehme Namen zu finden, ist nun ein grofses Desideratum geworden.

Benzoësäure. In der oben angeführten merkwürdigen Untersuchung von Liebig und Wöhler habe ich der Umstände erwähnt, unter denen sich die Benzoësäure aus dem Benzoylwasserstoff bildet. Die daselbst angegebenen Atomzahlen für diese Säure weichen von denen ab, die ich selbst aus meinen Versuchen abgeleitet habe. Liebig und Wöhler haben daher die Benzoësäure einer neuen Analyse unterworfen, und haben dazu benzoësaures Silberoxyd genommen, ein Salz, welches vollkommen frei von chemisch gebundenem Wasser erhalten werden kann. Dabei ergab es sich, dafs die Zusammensetzung der wasserfreien Benzoësäure $C^{14}H^{10}O^{3}$, und die der wasserhaltigen $C^{14}H^{12}O^{4}$ ist. Folgendes ist das Resultat der Analyse der wasserfreien Säure:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . .	74,378	14	74,70
Wasserstoff . . .	4,567	10	4,36
Sauerstoff	21,055	3	20,94,

was also vollkommen mit den Resultaten übereinstimmt, die bei Behandlung des Benzoylwasserstoffs mit anderen Körpern erhalten wurden.

Die Verfasser hatten die Güte, vor Bekanntmachung ihrer Versuche mir diese Resultate mitzutheilen, mit der Bitte, dafs ich sie prüfen möchte, was ich auch gethan habe *). Als ich in meinem Journal die Notizen über meine im Jahre 1813 mit dieser Säure angestellten Analysen aufsuchte, fand

*) Annalen der Pharmacie, III. 282.

ich eine Analyse von krystallisirter Benzoësäure, die mit der ihrigen vollkommen übereinstimmte. — Allein da ich versucht hatte, durch Sättigung der Benzoësäure mit Bleioxyd den in ihr vermutheten Wassergehalt auszutreiben, und dabei keines erhielt, so zog ich daraus den falschen Schlufs, dafs die Säure kein chemisch gebundenes Wasser enthalte, und dadurch wurde das Resultat schlecht übereinstimmend, da ich nachher bei der Analyse ein Bleisalz anwandte, welches durch starkes Trocknen wirklich eine Quantität seines chemisch gebundenen Wassers verloren hatte. Ich schrieb diefs dem Umstand zu, dafs sich bei der Analyse etwas Säure sublimirt hätte, da ich wirklich einmal Spuren davon im Gasleitungsrohre gefunden hatte, und um diesen Fehler zu vermeiden, bereitete und analysirte ich das basische Bleisalz der Säure. Das Multiplum von Basis in diesem Salz gab mir zugleich die Sauerstoff-Multipla in der Säure. Diese Analyse gab dann von 0,317 Grm. Säure, die verbrannt wurde, 0,1414 Grm. Wasser und 0,8645 Kohlensäure, was zu $C^{15}H^{12}O^{3}$ berechnet wurde. Allein das Atomgewicht des Wasserstoffs war damals noch nicht richtig bestimmt (im Wasser nahm man 12,75 p. c. Wasserstoff an), und eben so wenig war das des Kohlenstoffs richtig bekannt. Werden nun diese Data vom Versuche nach den corrigirten Atomgewichten umgerechnet, so wird das Resultat der Analyse von 100 Th. der wasserfreien Säure: 75,405 Kohlenstoff, 4,351 Wasserstoff und 19,644 Sauerstoff, was, wiewohl noch immer abweichend von der Berechnung, der von Liebig und Wöhler gegebenen Formel doch näher kommt, als irgend einer anderen. Aufserdem habe ich durch die Analyse des benzoësauren Silberoxyds das Resultat erhalten, welches nach ihrer Formel erhalten

werden muſs, und die Analyse des benzoësauren Bleioxyds zeigt die Gegenwart von 1 Atom Wasser in diesem Salz an.

Ameisensäure.

Döbereiner *) empfiehlt den Chemikern den allgemeineren Gebrauch der Ameisensäure und ihrer Salze wegen ihrer groſsen Anwendbarkeit zur vollkommnen Fällung der edlen Metalle aus ihrer mit anderen Metallsalzen gemischten Auflösung, und schreibt, für den Fall, daſs ihre Anwendung allgemeiner und die Bereitung dieser Säure mehr im Groſsen ein Bedürfniſs würde, folgende Bereitungsart vor: 1 Th. Zucker wird in 2 Th. Wasser aufgelöst, mit $2\frac{1}{2}$ bis 3 Th. fein geriebenem guten Braunstein vermischt, das Gemenge bis zu $+60^{\circ}$ erhitzt, und demselben dann 1 Th. Schwefelsäure, die zuvor mit 1 Th. Wasser verdünnt wurde, zugesetzt. Das Gefäſs, worin diese Mischung geschieht, ist ein Destillationsgefäſs von wenigstens 15 Mal gröſserem Volumen, als das der Masse. Das Gemische wird mit einem hölzernen Spatel umgerührt, wobei ein heftiges Aufbrausen von sich entwickelnder Kohlensäure entsteht; diese riecht stark nach Ameisensäure, weshalb man die Dämpfe durch Aufsetzung des Helms und Einleitung in den Kühlapparat aufsammeln muſs. Nachdem die erste stürmische Einwirkung der Schwefelsäure beendigt ist, setzt man noch 2 Th. mit gleich viel Wasser verdünnter Schwefelsäure hinzu, und destillirt alsdann die Masse bis fast zur Trockne ab. Die Ameisensäure destillirt, nebst einem zugleich gebildeten ätherartigen Körper über, von dem die Säure dadurch befreit werden kann, daſs man sie mit Alkali oder Kalk sättigt, und den flüchtigen Körper alsdann abdestillirt. Döbereiner scheint densel-

*) Annalen der Pharmacie, III. 144.

ben nicht näher untersucht zu haben. 1 Pfund Zukker gibt so viel Ameisensäure, als 10 bis 12 Loth kohlensauren Kalk sättigen kann. Der Rückstand im Destillationsapparat besteht aus schwefelsaurem Manganoxydul, Aepfelsäure und einem extractartigen Körper, von dem Döbereiner im Vorbeigehen bemerkt, dafs er statt des Eisenvitriols zur Desoxydation des Indigo's anwendbar sei.

Chinasäure. Henry und Plisson *) haben ihre Analyse der Chinasäure (Jahresb. 1831, p. 186.) wiederholt; sie wandten nun dazu krystallisirte und bei +100° getrocknete Chinasäure an, und fanden sie aus 46,30 Kohlenstoff, 5,71 Wasserstoff und 44,99 Sauerstoff zusammengesetzt, was vollkommen mit der von Liebig von dieser Säure gemachten Analyse übereinstimmt (Jahresb. 1832, p. 220.). Wiewohl man also glauben sollte, dafs diese Frage nun definitiv entschieden wäre, so liegt doch schon in dieser Uebereinstimmung ein Anlafs zu Mifstrauen, in sofern nämlich, als Liebig die Chinasäure in ihrer vorher von Wasser befreiten Verbindung mit einer Basis analysirte, Henry und Plisson aber ihre Analyse mit der krystallisirten, bei +100° getrockneten, also noch wasserhaltigen Säure anstellten. Nun hat ein Tertius Interveniens, Baup **), eine neue Untersuchung darüber mitgetheilt, die bei einer flüchtigen Betrachtung der Angaben diese Frage zu erledigen scheint, sie aber im Gegentheil noch verwickelter macht, und diefs noch ferner dadurch vermehrt, dafs er nach der so gewöhnlichen französischen Manier die Mittheilung der analytischen Details, welche die eigentliche Möglichkeit der Controle enthalten, au-

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 56.
**) A. a. O.

fser Acht läfst, und nur das daraus berechnete Resultat angibt.

„Die Analyse," sagt er, „die ich von derselben Säure in ihrer Verbindung mit Kalkerde, als chinasaure Kalkerde mit Krystallwasser, und in ihrem basischen Kupferoxydsalz durch Verbrennung mit Kupferoxyd angestellt habe, hat mir Resultate gegeben, die so gut mit der Analyse verschiedener chinasaurer Salze und mit der Theorie übereinstimmen, dafs ich die durch die Versuche gefundenen Zahlen unmittelbar mit den aus der Theorie abgeleiteten vertauschen zu müssen glaube. Die wasserfreie Chinasäure besteht aus 15 At. Kohlenstoff, 20 At. Wasserstoff und 10 At. Sauerstoff, oder in 100 Th. aus 50,0 Kohlenstoff, 5,556 Wasserstoff und 44,444 Sauerstoff, oder sie ist ein Kohlenstoff-Hydrat, halb aus Kohlenstoff, halb aus Wasser zusammengesetzt." Diese Zahlen sind nach Thomson's Atomgewichten berechnet. Der Leser ist nicht einmal im Stande zu sehen, was Baup für eine annehmbare Annäherung zum theoretischen Resultat hält. Ich kann nicht umhin, bei dieser Gelegenheit zu erklären, dafs kein Chemiker, der in einer ausführlichen Abhandlung auf diese Weise seine Resultate mittheilt, einen Anspruch auf Vertrauen auf dieselben machen kann. Die Wahrheit hiervon wird noch einleuchtender, wenn man Baup's Angaben über die von ihm analysirten Verbindungen etwas näher betrachtet. Die chinasaure Kalkerde im krystallisirten Zustand enthält, nach Baup, 10 Atome Wasser, was nach seinem Atomgewicht der Chinasäure 30,2 p. c. ausmacht, oder gerade 30, wenn es nach den richtigeren Atomgewichten der Elemente berichtigt wird; wird aber das Salz getrocknet, selbst bis zu +130°, so verliert es nach seiner eignen An-

gabe nicht mehr als 29,5. Damit sein Resultat mit der Berechnung übereinstimme, nimmt er also an, daſs von dem bei der Verbrennungs-Analyse erhaltenen Wasser, ½ Proc. vom Gewicht des Salzes Krystallwasser mehr war, als durch eine strenge Probe beweislich darin zu finden ist. Dagegen ist es bekannt, daſs man in solchen Fällen wohl etwas zu viel, aber keineswegs zu wenig Wasser bekommen kann. Auſserdem findet zwischen seiner und Liebig's Analyse von demselben Salz ein wesentlicher Unterschied statt. Der letztere fand, daſs das krystallisirte Salz 28,2 p. c. Krystallwasser, welches bei +100° weggeht, und 8,87 p. c. Kalkerde enthält. Baup findet 9,396 p. c. Kalkerde, es ist also hier mehr als ½ Proc. Unterschied in der Quantität desjenigen Bestandtheils, der unter allen am leichtesten zu bestimmen ist. — Das andere Salz, welches zur Analyse der Chinasäure durch Verbrennung diente, war basisch chinasaures Kupferoxyd, zusammengesetzt aus: 57,931 Chinasäure, 27,586 Kupferoxyd und 14,483 Wasser. Bei Berechnung der Zusammensetzung dieses Salzes ist es offenbar, daſs 1 At. Chinasäure, nach Baup's eignem Atomgewicht, mit 2,183 At. Kupferoxyd verbunden ist. Da auch das Wasser in keinem Atom-Verhältniſs zum Kupferoxyd steht, so ist es klar, daſs, wenn anders das analytische Resultat richtig ist, Baup es mit zwei ungefähr gleich schwerlöslichen basischen Salzen, deren Krystalle bei seinem Versuch zusammengekommen waren, zu thun hatte. Jedermann sieht ein, daſs Analysen, die auf so unsichere Basen gegründet sind, nicht angenommen werden können. Baup bestimmte ferner den Wassergehalt der krystallisirten Säure auf die Art, daſs er untersuchte, wie viel Kohlensäuregas ein gegebenes Gewicht davon entwickelt (nach dem Mit-

sel von 1 Gramm: 58,6 C. Centimeter bei 0° Temp. und 76. Millim. Druck, in wasserfreiem Zustand); hieraus berechnet er, dafs sie aus 1 At. Wasser und 1 At. Säure besteht. Diese Art von Versuchen kann wohl passend sein, wenn es sich darum handelt zu bestimmen, ob die Säure Wasser enthält, und, wenn diefs der Fall ist, ob ein oder 2 Atome, und es kann für seinen Endzweck für zuverlässig gehalten werden; aber dafs das Resultat davon mehr mit Baup's eignem Atomgewicht der Säure, nämlich 2271,31, und nicht mit dem von Liebig, welches 2496,31 ist, übereinstimmt, beweist nichts gegen den letzteren, denn einer solchen Genauigkeit ist diese Bestimmungsweise des Wassergehalts nicht fähig.

Chinasaure Salze.

Bei dieser Gelegenheit hat Baup auch einige chinasaure Salze untersucht. *Kali* und *Ammoniak* geben mit der Chinasäure keine krystallisirende Salze, weder im neutralen Zustand, noch mit überschüssiger Säure. Das *Natronsalz* krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten. Bei +15° ist es in seinem halben Gewicht Wasser löslich, und es enthält 14,566 oder 4 At. Wasser. Das *Kalksalz* krystallisirt in 6seitigen Tafeln. Sein Wassergehalt ist oben erwähnt. Baup macht darauf aufmerksam, dafs diejenigen, welche Chinin im Grofsen fabriciren, eine Portion von diesem, mit so geringer Mühe darstellbaren Salze bereiten möchten. Man macht eine kalte Infusion von Chinarinde, wobei sich das Kalksalz auflöst, schlägt die Chinabasen mit etwas Kalkhydrat nieder und scheidet sie ab; setzt einen Ueberschufs von Kalkhydrat hinzu, wodurch sich der Chinagerbstoff und sein Absatz niederschlägt; filtrirt und dampft zur dicken Syrupsconsistenz ab; an einem kühlen Ort, am besten im Winter, krystallisirt das Salz nach einigen Tagen heraus. Man ver-

mischt alsdann die Mutterlauge mit Wasser, nimmt die Krystalle heraus, spült sie mit ein wenig eiskaltem Wasser ab, löst sie auf, behandelt mit Thierkohle und läfst von Neuem krystallisiren. Die hierzu angewandte Chinarinde, die durch diese Behandlung nur unbedeutend von ihrem Chiningehalt verlor, wurde alsdann weiter der gewöhnlichen Operation zur Ausziehung des letzteren unterworfen. Auf diese Weise könne das Salz, wie Baup glaubt, centnerweise in den Fabriken erhalten werden. Das *Strontiansalz* ist mit dem Kalksalz isomorph, und enthält 27,95 p. c. oder 10 At. Wasser, die es jedoch durch Verwittern schnell verliert. Bei +12° ist es in 2 Th. Wasser löslich. Das *Barytsalz* krystallisirt in der Art von Dodecaëdern, die von zwei, mit der Basis verbundenen, spitzen 6seitigen Pyramiden gebildet werden, und nicht in spitzen Octaëdern, wie Henry und Plisson angeben. Es enthält 17,42 p. c. oder 6 At. Wasser. Das *Bleisalz* ist in Wasser so leicht löslich, dafs es aus einer syrupdicken Lösung nur schwierig in Nadeln anschiefst. Es enthält 5,807 p. c. oder 2 At. Wasser. Baup beschreibt ein basisches Bleisalz, welches erhalten werden soll, wenn ein neutrales chinasaures Alkali mit basischem essigsauren Bleioxyd gefällt werde, indem er von letzterem nicht so viel zusetzt, dafs alle Chinasäure niedergeschlagen wird. In diesem Salz fand er die Säure verbunden mit zwischen 4 und 5 At. Bleioxyd, oder 100 Th. Säure mit 266,666 Th. Bleioxyd. Diejenigen, die Analysen machen wollen, in der Absicht, wirkliche chemische Relationen zu bestimmen, müssen vor allen Dingen verstehen, wirklich chemische Verbindungen hervorzubringen. Basisches essigsaures Bleioxyd enthält auf 1 At. Säure 3 At. Oxyd. Wenn die Chinasäure nicht in diesem

Verhältnifs mit dem Oxyd verbindbar ist, was wohl wahrscheinlich ist, so müssen sich zwei andere Verbindungen nach anderen Verhältnissen bilden; allein hier tritt der sonderbare Umstand ein, dafs, obgleich kein basisches, essigsaures Blei im Ueberschufs hinzukam, der Niederschlag doch mehr Basis enthielt, als das fällende Salz liefern konnte, ohne dafs mit einem einzigen Wort erwähnt wird, dafs die Flüssigkeit sauer geworden wäre. Das *Kupferoxydsalz* krystallisirt aus einer sauren Lösung beim freiwilligen Verdunsten in hellblauen, in der Luft verwitternden Nadeln. Es enthält 16,981 p. c. oder 5 At. Wasser. Von Wasser wird es zersetzt, welches ein basisches Salz ungelöst läfst, besonders beim Erwärmen; beim Wiederauflösen mufs es daher mit Wasser übergossen werden, welches ein wenig Chinasäure aufgelöst enthält. Das *basische Salz* ist in Wasser schwerlöslich; aufser auf die genannte Art, wird es auch durch Vermischung von aufgelöstem chinasauren Alkali mit essigsaurem Kupferoxyd erhalten. Mit schwefelsaurem oder salpetersaurem Kupferoxyd wird es aber nicht erhalten. Bei $+18^{\circ}$ wird es von 1150 bis 1200 Th. Wassers aufgelöst. Kochend heifses Wasser löst mehr auf, und daraus krystallisirt es in kleinen, glänzenden, grünen, luftbeständigen Krystallen. Das *Silberoxydsalz* ist in Wasser leichtlöslich, und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten an einem dunklen Ort in weifsen Warzen. Es enthält kein Wasser, und möchte also zur Bestimmung des wirklichen Atomgewichts der Chinasäure die zuverlässigste Verbindung sein.

Mekonsäure. Robiquet *) hat verschiedene Untersuchungen über die Mekonsäure mitgetheilt, die, wenn sie auch

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 236.

auch mancherlei Unrichtigkeiten enthalten, gleichwohl immer von grofsem Interesse sind. Die Mekonsäure wird auf folgende Art bereitet: Man zerschneidet Opium in dünne Scheiben, und extrahirt diese vollständig zu wiederholten Malen mit Wasser von +38°; die so erhaltenen Lösungen werden in einem Gefäfs von verzinntem Eisenblech abgedampft, unter Zusatz von etwas grobgepulvertem Marmor, zur Sättigung der freien Säure. Wenn die Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz verdunstet ist, wird sie mit einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium im Ueberschufs vermischt und damit aufgekocht, worauf sie in ein Gefäfs zum Abkühlen abgegossen wird. Durch diese Operation wird mekonsaure Kalkerde niedergeschlagen, und zwar um so vollständiger, je concentrirter die Lösung vor der Zumischung des Chlorcalciums war. Man vermischt alsdann die kalte Masse mit kaltem Wasser, filtrirt die Flüssigkeit, die man zur Bereitung von Morphin verwendet, ab, und prefst die abgesetzte mekonsaure Kalkerde aus. 1 Th. davon wird alsdann mit 10 Th. Wassers angerührt, welches zuvor bis zu ungefähr +90° erhitzt war, aber nicht darüber, weil sich sonst die Mekonsäure verändern würde. Zu diesem Gemenge setzt man unter fleifsigem Umrühren Salzsäure, bis sich die mekonsaure Kalkerde, bis auf ein wenig Gyps, der sich zugleich aus der Opiumlösung niederschlägt, aufgelöst hat. Die Lösung wird durch ein Filtrum filtrirt, welches eisenoxydfrei sein mufs, weil sich sonst dadurch die Flüssigkeit roth färben würde. Beim Erkalten krystallisirt in grofser Menge zweifach mekonsaure Kalkerde in leichten, perlmutterglänzenden Krystallnadeln, die auf ein Seihtuch genommen, ausgeprefst und wieder in +90° warmem Wasser gelöst werden, worauf man zu der Lö-

sung halb so viel concentrirte Salzsäure setzt, als ursprünglich die angewandte mekonsaure Kalkerde wog. Nachdem man das Gemische noch kurze Zeit zwischen +80° und 90° gehalten hat, läfst man es erkalten, während dessen die Mekonsäure krystallisirt. Dabei pflegt sich jedoch zuletzt eine Portion leichterer und feinerer Krystalle zu bilden, die sich öfters abschlämmen lassen und saurer mekonsaurer Kalk sind, der neue Auflösung und Behandlung mit Salzsäure erfordert. Hinterlassen die erhaltenen Krystalle nach dem Auspressen und Erhitzen auf einem Platinblech einen Rückstand, so müssen sie von Neuem in +90° warmem Wasser aufgelöst, mit Salzsäure versetzt und umkrystallisirt werden. Allein wenn auch kein Rückstand auf dem Platinblech bleibt, so ist die Säure doch nicht rein, denn sie hat eine graulichgelbe Farbe. Um diese zu entfernen, vermischt man die krystallisirte Säure mit dem 3- bis 4fachen Gewicht Wasser, zerreibt sie damit zu feinem Pulver, und sättigt sie dann mit einer concentrirten Lösung von kaustischem Kali. Die hierdurch entstehende breiartige Masse wird gelinde erhitzt, bis sich das Salz aufgelöst, wozu öfters noch ein geringer Zusatz von Wasser erforderlich ist. Hierauf läfst man sie erkalten, wobei sich das mekonsaure Kali ganz weifs wieder abscheidet; man prefst es von dem gefärbten Liquidum aus, welches noch mekonsaures Salz aufgelöst enthält, das sich noch daraus gewinnen läfst, wiewohl es keine reine Säure liefert. Das weifse Salz wird in warmem Wasser aufgelöst und mit überschüssiger Salzsäure versetzt; beim Erkalten krystallisirt farblose Mekonsäure. In diesem Zustande bildet sie schöne durchsichtige Schuppen. Sie ist in 4 Th. kochendheifsen Wassers löslich, und verliert bei +100° in trockner Form 21,5 p. c.

ihres Gewichts. Von den übrigen Eigenschaften dieser Säure führt Robiquet nur die an, dafs sie von einer höheren Temperatur und durch Kochen mit Wasser, unter Entwickelung von Kohlensäuregas, zersetzt und in eine andere Säure verwandelt werde.

Robiquet hat die Mekonsäure durch Verbrennung analysirt. 100 Th. Säure verwittert, mit Verlust von 21,5 p. c. Wasser, gaben die Formel $C^7 H^7 O^6$:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . .	51,073	7	50,901
Wasserstoff . . .	3,651	7	3,705
Sauerstoff	45,276	6	45,394.

Nach einer Analyse des mekonsauren Bleioxyds ist ihre Sättigungscapacität $\frac{1}{6}$ von ihrem Sauerstoffgehalt. Dagegen enthält die krystallisirte Säure auf 1 Atom Säure 4 Atome Wasser, wovon bei +100° 3 At. weggehen, das vierte aber zurückbleibt und nur vermittelst einer Basis von der Säure abscheidbar ist. Dieses Verhältnifs ist ungewöhnlich. Der Sauerstoff des Wassers in den Krystallen verhielte sich also zu dem der Säure = 4 : 6. Diefs verdient um so mehr eine neue Untersuchung, da Robiquet selbst bemerkt, dafs sich bei dem angegebenen Verlust von 21,5 p. c. Kohlensäuregas bilde und zugleich mit dem Wasser weggehe, ohne dafs man sieht, dafs er ausgemittelt habe, wieviel vom Verlust Kohlensäure gewesen ist. Robiquet führt ferner an, dafs die Analyse mit wasserfreier Mekonsäure angestellt sei, ohne mit einem Worte zu erwähnen, ob diefs in Gestalt eines Salzes, und wenn ja, mit welcher Basis diefs gewesen sei.

Wird eine Auflösung von Mekonsäure in Wasser lange gekocht, so entweicht Kohlensäuregas, die Flüssigkeit färbt sich, und beim Erkalten krystalli-

birt zuletzt eine Säure in rothen, körnigen Krystallen. Die Farbe ist nicht der Säure eigenthümlich, sondern rührt von einer gleichzeitig gebildeten Materie. Kocht man dagegen eine Lösung von einem mekonsauren Salz, indem man während des Kochens Salzsäure zumischt, so entwickelt sich augenblicklich unter Aufbrausen Kohlensäuregas, und nachdem diefs aufgehört hat und die Flüssigkeit erkaltet ist, krystallisirt die zuletzt erwähnte Säure, die jetzt nur gelb gefärbt ist. Durch Wiederauflösen in kochendem Wasser und Filtriren durch thierische Kohle erhält man sie farblos. Sie bildet fast steinharte, krystallinische Körner, die 16 Th. kochenden Wassers zur Auflösung bedürfen. Wie die vorhergehende Säure, woraus sie gebildet ist, gibt sie mit Eisenoxyd ein rothes Salz. Bei der Analyse dieser Säure ergab sich das fast an ein Wunder gränzende Resultat, dafs, obgleich sich die neue Säure aus Mekonsäure unter Entwickelung von sichtbar weggehendem Kohlensäuregas gebildet hat, sie doch absolut dieselbe Zusammensetzung hatte, wie die Mekonsäure, nämlich $C^7 H^7 O^6$, jedoch in der Art, dafs die körnigen Krystalle ein Atom Wasser enthalten, welches durch eine andere Basis abgeschieden werden kann, die dann mit der wasserfreien Säure in Verbindung tritt. Eine mit den Bleioxydsalzen dieser Säuren angestellte vergleichende Analyse gab von beiden dieselbe Menge Bleioxyd, Kohlensäure und Wasser. — Zufolge dieser Thatsache nennt Robiquet die erste Säure Mekonsäure, und die zweite Paramekonsäure.

Derselbe fand ferner, dafs die durch Sublimation erhaltene Mekonsäure eine andere Säure ist; hierbei ist jedoch gerechterweise zu erinnern, dafs diese Beobachtung Pelletier eigenthümlich ist, der sie

schon 6 Monate vor dem Erscheinen von Robiquet's Arbeit im Druck bekannt machte *). Nach Robiquet wird von beiden Mekonsäuren dieselbe sublimirte Säure erhalten, und zwar ungefähr $\frac{1}{8}$ vom Gewicht der Mekonsäure; gewöhnlich bildet sich zugleich ein wenig Wasser und Essigsäure, von denen sie durch Pressen zwischen Papier zu befreien ist. Robiquet nennt sie Pyromekonsäure. Zu Ende der Operation bei ihrer Bereitung kommt zuerst etwas Brandöl, und dann sublimirt sich in dem Halse und dem Gewölbe der Retorte eine Säure in langen, federartigen Krystallen von matter, weifser Farbe. Diese Säure ist nicht dieselbe, wie die erste, sie ist weniger leicht schmelzbar, in Wasser wenig löslich, hat aber, gleich den anderen 3 Säuren, die Eigenschaft, die Eisenoxydsalze roth zu färben. Robiquet erhielt sie nicht in hinreichender Menge, um darüber weitere Versuche anstellen zu können.

Die Pyromekonsäure, oder die zuerst sublimirte Säure, hat folgende Eigenschaften: sie ist farblos, kann ohne Rückstand umsublimirt werden, schmilzt bei +120° bis 125° und fliefst wie ein Oel. Löslich in Alkohol und Wasser, mehr aber in ersterem. Krystallisirt aus der in der Wärme gesättigten Auflösung. Wird ihre Auflösung mit Alkali gesättigt, so dafs sie alkalisch zu reagiren anfängt, so zeigt sich der seltsame Umstand, dafs aus dieser Auflösung die Säure fast rein anschiefst, weil, wie Robiquet glaubt, diese beiden Körper in flüssigem Zustand sich nicht bei gewöhnlichen Temperaturen durch blofse Berührung verbinden können. Robiquet hat sich vorgenommen, diefs näher zu studiren. Es sei mir erlaubt zu bemerken, dafs er bes-

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 215.

ser gethan hätte, dieſs zu thun, ehe er das Factum angab. — Nach der Analyse des Bleioxydsalzes besteht die Pyromekonsäure aus 59,281 Kohlenstoff, 2,816 Wasserstoff und 37,903 Sauerstoff $= C^{10} H^6 O^5$. Die sublimirte Säure enthält 1 Atom Wasser $= C^{10} H^6 O^5 + \dot{H}$. Ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{5}$ von ihrem Sauerstoffgehalt, und ihr Atomgewicht 1301,814.

Nach dieser Darlegung der Resultate von Robiquet's Versuchen habe ich jedoch noch hinzuzufügen, daſs man sich auf diese analytischen Angaben nicht verlassen kann. Liebig hat mir mitgetheilt, daſs er Robiquet's Mekonsäure analysirt, und daſs dieser darin 3 Atome Wasserstoff mehr gefunden habe, als sie wirklich enthält. Liebig's Analyse gab $C^7 H^4 O^7$. Die durch Kochen der Mekonsäure gebildete Säure fand er aus $C^6 H^4 O^5$ zusammengesetzt, oder genau so, daſs sie aus der Mekonsäure gebildet wird, wenn von 1 Atom dieser Säure 1 Atom Kohlensäure weggenommen wird. Die wunderbare Isomerie geht dadurch verloren und die Säure kann nicht mehr Paramekonsäure genannt werden. Vielleicht habe ich ein anderes Mal Gelegenheit, von Liebig's Versuchen weitere Rechenschaft abzulegen.

Gallussäure, Reactionen.

Kestler *) hat Versuche gemacht über die Verschiedenheiten in der Reaction zwischen reiner Gallussäure und reinem Eichengerbstoff. Es zeigte sich dabei, daſs der Gerbstoff die mit Salpetersäure und Salzsäure gebildeten Erdsalze von Baryt, Strontian, Kalk und Magnesia fällte; Gallussäure dagegen keinen Niederschlag darin hervorbrachte, ausgenommen in salpetersaurer Talkerde, wo jedoch der Nieder-

*) Buchner's Repert. XLII. 381.

schlag erst beim Uebergang der Säure in Grün entsteht. Zinnsalze werden von Gallussäure nicht gefällt, stark aber von Gerbstoff.

Baldriansäure.

Trommsdorff *) hat einige Untersuchungen über die Baldriansäure angestellt, welche die von Grote hierüber angegebenen Verhältnisse bestätigen (vergl. Jahresb. 1832, p. 225.). Er versuchte dabei, ob das flüchtige Oel der Valeriana ebenfalls eine wirkliche Säure sei, indem es durch Schütteln mit Wasser seine lackmusröthende Eigenschaft nicht verliert. In dieser Absicht destillirte er das Oel mit Wasser über Magnesia alba, und erhielt ein farbloses, nicht im Geringsten saures Oel, während in der Retorte eine Auflösung von baldriansaurer Talkerde blieb. Von diesem Salz bemerkt er, dafs es beim freiwilligen Verdunsten in regelmäfsigen, durchsichtigen, in warmer Luft verwitternden Prismen krystallisirt; es hat einen ganz süfsen Geschmack.

Baldriansaure Talkerde.

Fumariasäure.

Die im vorigen Jahresbericht, p. 210., erwähnte neue Säure aus Fumaria officinalis ist von ihrem Entdecker Winkler einer neuen Untersuchung unterworfen worden **), aus der hervorgeht, dafs sie schon in der frischen Pflanze fertig gebildet enthalten ist. Seine Bereitungsmethode derselben ist folgende: Der ausgeprefste Saft wird zur Gerinnung des Pflanzeneiweifses erhitzt, filtrirt, mit einer Lösung von neutralem oxalsauren Kali alle Kalkerde niedergeschlagen, wieder filtrirt, und das fumarsaure Kali alsdann mit neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt. Man erhält einen schön citronengelben Niederschlag, den man mit vielem Wasser anrührt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Nach der Zer-

*) Dessen Journal, XXIV. 1. 137.

**) Buchner's Repert. XXXIV. 368.

setzung wird die Flüssigkeit bis fast zum Kochen erhitzt und noch heifs filtrirt, weil sonst viel Säure bei dem Schwefelblei zurückbleiben würde. Beim Erkalten krystallisirt ein Theil der Säure, und beim Verdunsten der Flüssigkeit wird noch mehr erhalten. Die Säure ist gefärbt, kann aber durch Behandeln ihrer Auflösung mit thierischer Kohle farblos erhalten werden. Beim langsamen Erkalten bildet sie eine baumförmige Krystallisation, beim rascheren warzenförmig verwachsene Krystalle. Bei +10° braucht sie ungefähr 390 Th. Wasser zur Auflösung; sie hat grofse Neigung saure Salze zu bilden. Fumarsaures Bleioxyd gab beim Verbrennen 74,8 p. c. Bleioxyd. Diese Angaben sind von Trommsdorff geprüft und bestätigt worden *).

Anchusasäure.

Pelletier **) hat dem Farbestoff in Anchusa tinctoria, den er bereits vor vielen Jahren in vollkommner Reinheit darzustellen lehrte, den Namen Anchusasäure beigelegt, aus dem Grunde, weil er in hohem Grade electronegative Eigenschaften habe. Nach Pelletier hat er in seinem Verhalten zu Wasser, Alkohol und Aether mit einer fetten Säure, oder wohl richtiger mit einem electronegativen Harz Aehnlichkeit. Beim vorsichtigen Erhitzen verflüchtigt er sich in Gestalt eines rothen, in's Violette ziehenden Rauchs, der sich in Flocken condensirt; aber die Temperatur, wobei er zersetzt zu werden anfängt, liegt so nahe an seinem Sublimationspunkt, dafs sich nur ein kleiner Theil ohne Zersetzung verflüchtigen läfst. Diese harzartige Säure ist roth, und ihre neutralen Verbindungen sind blau. Ihre Verbindungen mit Alkalien und Erden sind in Aether und Alko-

*) Dessen Journal, XXV. 2. 152.

**) Annales de Ch. et de Ph. LI. 191.

hol löslich. Pelletier sagt mit Unrecht, dafs anchusasaure Talkerde das einzige in Aether lösliche Talkerdesalz sei. Dieselbe Eigenschaft haben sehr viele Talkerde-Resinate. Ich habe die Anchusasäure hier unter den Säuren angeführt, wegen des Namens, womit Pelletier die chemische Dignität dieses Körpers zu erhöhen suchte; ich sehe aber keinen Grund ein, warum man sie aus der Klasse der electronegativen Harze wegnehmen sollte. Nach Pelletier's Analyse hat sie folgende Zusammensetzung: $C^{17} H^{20} O^{4}$.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	71,178	17	71,23
Wasserstoff	6,826	20	6,84
Sauerstoff	21,996	4	21,91.

Details vom Versuch sind nicht angegeben, und das Atomgewicht nicht untersucht durch Bestimmung der Sättigungscapacität.

Vegetabilische Salzbasen. **Morphin, dessen Reinigung.** Als beste Scheidungs-Methode von Morphin und Narkotin gibt Pelletier *) an, dafs man sie in verdünnter Schwefelsäure auflösen und die Lösung bis zur Krystallisation des Morphinsalzes abdampfen soll; dieses krystallisirt leicht, während dagegen das Narkotin eine nicht hrystallisirende Mutterlauge bildet. Er empfiehlt die Talkerde als bestes Mittel, um das Morphin aus dem schwefelsauren Salz zu fällen.

Blaue Farbe des Morphins mit Eisenoxydsalzen. Ferner suchte er auszumitteln **), worin eigentlich die blaue Färbung des Morphins durch Eisenchlorid ihren Grund hat. Er fand, dafs sich das Morphin, ohne Fällung von Eisenoxyd, im Eisenchlorid auflöst, dafs dieses blau wird, dafs sich aber die

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 249.
**) A. a. O. pag. 271.

Farbe durch den Einfluſs der Luft vermindert und sich zuletzt Eisenoxyd niederschlägt. Den Vorgang hierbei erklärt er so, daſs sich Morphin auf Kosten des Eisenoxyds zu einem sauren Körper oxydire, und daſs sich in der Flüssigkeit ein blaues Eisenoxydulsalz bilde, welches er morphite de fer nennt. Wird die blaue Lösung, so lange sie salzsaures Morphin gibt, abgedampft, und die Mutterlauge eingetrocknet, so erhält man eine braune zerflieſsliche Masse. Alkohol zieht einen Theil daraus aus. Von dem darin Unlöslichen wird nur angeführt, daſs die wäſsrige Auflösung davon violett ist. Aus dem Rückstand, der nach Abdampfung der Alkohollösung bleibt, zieht Aether einen Theil aus und färbt sich damit grün. Nach dem Verdunsten bleiben kleine grüne, durchsichtige Krystalle. Diese sind die eigentliche blaufärbende Verbindung, von der eine ganz geringe Menge eine groſse Quantität Wassers blau färbt. Dieses Resultat ist interessant, wiewohl die Untersuchung bei weitem nicht gehörig vollendet ist.

Codein, neue vegetab. Salzbasis im Opium.

Robiquet *) hat eine von ihm im Opium entdeckte, neue vegetabilische Salzbasis beschrieben, er nennt sie Codein, von χωϑη Mohnsaamenfrucht. Die Veranlassung zu dieser interessanten Entdeckung ist folgende: W. Gregory in Edinburg hatte eine Methode vorgeschlagen, um direct aus dem Opium salzsaures Morphin zu bereiten, darin bestehend, daſs man, wie ich schon bei der Bereitung der Mekonsäure anführte, die concentrirte syrupdicke Lösung von Opium mit Chlorcalcium zersetzt, die Masse mit ein wenig kaltem Wasser vermischt, die Lösung von dem mekonsauren Kalk ausprefst, diesen noch weiter mit etwas kaltem Wasser auswäscht, die Flüs-

*) Annales de Ch. et de Ph.

sigkeit abdampft, indem man dabei kleine Stücke von Marmor hineinlegt, um die freie Säure darin zu sättigen, die Flüssigkeit von neugebildetem mekonsauren Kalk abgiefst, und sie dann hinstellt, wobei durch die ganze Masse hindurch salzsaures Morphin anschiefst; indem man sie nun ausprefst, bleibt das Morphinsalz, noch etwas gefärbt, auf dem Seihtuch zurück. Das Ausgeprefste ist eine schwarze, concentrirte Lösung von Chlorcalcium, welche kein Morphinsalz mehr enthält. Das Salz wird bei +15° in Wasser aufgelöst, durch Wolle geseiht, noch mit Chlorcalcium vermischt und von Neuem durch Abdampfen so weit concentrirt, dafs sie beim Erkalten gesteht, während dessen sie beständig umgerührt werden mufs. Aus der Masse wird von Neuem eine Mutterlauge ausgeprefst, welche fast blofs Chlorcalcium enthält; sie wird aufgelöst, mit etwas Salzsäure versetzt und von Neuem verdunstet, bis die Masse beim Erkalten erstarrt, worauf sie von Neuem durch Auspressen von der Mutterlauge befreit wird, die diefsmal wenig Chlorcalcium, dagegen aber Morphinsalz enthält, welches wieder gewonnen werden mufs. Das noch bräunliche Salz wird von Neuem in kochendheifsem Wasser aufgelöst, die freie Säure darin mit kohlensaurem Kalk gesättigt, alsdann thierische Kohle zugesetzt und so viel kochendheifses Wasser beigemischt, dafs die Lösung nicht beim Erkalten krystallisiren kann. Das Gemische wird, indem man es ungefähr +88° heifs erhält, öfters umgerührt. Nach 24 Stunden ist zwar die Lösung noch nicht farblos, wenn aber die Quantität der Kohle hinreichend war, so wird sie farblos, wenn man nach dem Filtriren ein wenig Salzsäure zusetzt. Die Gegenwart von freier Säure in der Lösung bewirkt aufserdem, dafs das Salz nach dem Einkochen weit

vollständiger herauskrystallisirt. Die Mutterlauge enthält noch Morphinsalz, welches wieder zu gewinnen ist *). Das auf diese Weise erhaltene Morphinsalz enthält zwei Basen, nämlich Morphin und Codein, und beim Niederschlagen mit Ammoniak gibt es ungefähr $\frac{1}{9}$ weniger Morphin, als das Salz, welches durch Vereinigung von gewöhnlichem Morphin mit Salzsäure erhalten wird. Das fehlende $\frac{1}{9}$ ist Codein und bleibt in Gestalt eines Doppelsalzes mit Ammoniak, welches von diesem Alkali nicht zersetzt werden kann, in der Flüssigkeit zurück. Diese Umstände wurden von Robiquet entdeckt, als er die Ursache aufzufinden suchte, warum Gregory's Methode mehr salzsaures Salz gibt, als erhalten wird, wenn auf die gewöhnliche Art das Morphin aus der Opiumauflösung zuerst mit Ammoniak gefällt wird. Robiquet's Versuche geschahen nichts weniger als im Kleinen, sondern mit einer Masse von 100 Pfund Opium.

Das Codein wird auf folgende Art bereitet: Das nach der oben angegebenen Methode erhaltene salzsaure Salz wird in Wasser aufgelöst, mit Ammoniak gefällt, das gefällte Morphin abgeseiht, die Flüssigkeit im Wasserbad abgedampft, bis das überschüssige Ammoniak verschwunden ist, wobei sich noch etwas Morphin abscheidet. Von diesem wird die zurückbleibende Flüssigkeit abfiltrirt und zum Krystallisiren des Salzes abgedampft; alsdann wird sie mit einer Lösung von kaustischem Kali vermischt, welches, unter Entwickelung von Ammoniak, eine zähe, durchsichtige, fast wie Fett aussehende Masse

*) Diese Beschreibung von Gregory's Verfahren findet sich nicht in Robiquet's Abhandlung über das Codein, sondern ist aus einer anderen Abhandlung von demselben im Journ. de Pharm. XIX. 158. genommen.

abscheidet. Diese ist Codein, welches sich allmälig mit Wasser verbindet, aufquillt, erstarrt und zuletzt, nach einigem wenigen Auswaschen mit Wasser, zu Pulver gerieben werden kann. Es wird getrocknet und mit Aether behandelt, welcher einen Theil auflöst, mit Zurücklassung eines anderen, über dessen Natur uns Robiquet in Ungewifsheit läfst. Die Aether-Lösung enthält das Codein. Beim freiwilligen Verdunsten bleibt es in Gestalt einer dicken, zähen Masse zurück, die, wenn etwas Wasser zur Aether-Lösung gesetzt wird, bald farblose, nadelförmige Krystalle bildet, in die sich zuletzt die ganze Masse verwandelt. Sie sind das Hydrat vom Codein. Es hat folgende Eigenschaften: (Der Geschmack ist nicht angegeben), es schmilzt bei +150° und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Es ist nicht flüchtig, wird aber durch die Hitze in öligen Streifen auf den kälteren Theil des Apparats getrieben. Auf einem Platinblech kann es entzündet werden und verbrennt mit Flamme, ohne Zurücklassung von Asche. Auf geröthetes Lackmuspapier reagirt es stark alkalisch. 100 Th. Wasser lösen 12,6 Th. bei +15°, 37 Th. bei +43°, und 58,8 Th. bei +100° auf. Diese Auflösung gibt beim langsamen Erkalten durchsichtige, wohl ausgebildete Krystalle, deren Form noch nicht bestimmt ist. Kocht man Wasser mit mehr Codein, als es auflösen kann, so schmilzt der Ueberschufs zu einer ölartigen Schicht auf dem Boden der Flüssigkeit. — Mit den Säuren gibt das Codein neutrale Salze; unter allen krystallisirt das salpetersaure Salz am leichtesten. Von Salpetersäure wird das Codein nicht geröthet und von Eisenoxydsalzen nicht gebläut, wie es mit Morphin der Fall ist; dagegen wird es von Galläpfeltinktur gefällt, was mit Morphin nicht ge-

schieht. Beide haben ziemlich gleiche Sättigungscapacität. 100 Th. Chlorwasserstoffsäure sättigen 783,7 Codein und 788 Th. Morphin. Hiernach ist das Atomgewicht des Codeins 3566,88 (Robiquet berechnet es unrichtig zu 3250,93). Er hat auch eine Analyse des wasserfreien Codeins mitgetheilt, aber ohne anzugeben, wie er es wasserfrei erhalten, und in welchem Zustand er es zum Verbrennungsversuch angewendet hat. Die Analyse gab:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	71,339	31	71,888
Stickstoff	5,353	2	5,371
Wasserstoff	7,585	40	7,572
Sauerstoff . . .	15,723	5	15,169.

Nicht ohne Verwunderung bemerkt man diese vortreffliche Uebereinstimmung zwischen dem Versuch und der Formel $C^{31}H^{40}N^{2}O^{5}$; dann aber wird das Atomgewicht 3296,206, was allzusehr von dem aus der Verbindung mit Salzsäuregas abgeleiteten abweicht, welches wenigstens eben so leicht genau zu erhalten sein mufs, als die Analyse durch Verbrennung. 100 Th. krystallisirtes Codein enthalten 6,5 p. c. Wasser, entsprechend 2 Atomen. Wie diefs bestimmt wurde, ist nicht angegeben. Das Codein soll narcotische Eigenschaften haben, jedoch nicht ganz gleich denen des Morphins.

Wenn man analytische Arbeiten der Art antrifft, so fühlt man noch lebhafter den Werth von solchen Männern, die, wie Liebig, stets nach Vervollkommnung der organischen Analyse streben und mit Kritik die übereilten Arbeiten unreifer Analytiker wiederholen und berichtigen.

Narcotin. Robiquet *) hat ferner verschiedene Unter-

*) Annales de Ch. et de Ph.

suchungen über das Narcotin angestellt. Er scheint es sich dabei zum Verdienst zu machen, 2 Monate vor dem Erscheinen des 5ten Theils der französischen Uebersetzung meines Lehrbuchs, den Satz ausgesprochen zu haben, daſs das Narcotin zu den vegetabilischen Salzbasen gerechnet werden müsse, ohne aber dabei zu berühren, vor wie vielen Jahren schon andere Schriftsteller dasselbe behauptet haben. Er führt dann als weniger richtig, oder als solche, die mit seiner Erfahrung nicht übereinstimmen, drei Angaben über das Narcotin in meinem Lehrbuche an; 1) daſs das Narcotin mit Chlorwasserstoffsäure eine nicht krystallisirbare Verbindung gebe. So war bisher die allgemeine Angabe; allein Robiquet hat gezeigt, daſs in der zähen, syrupdicken Flüssigkeit, wie sie gewöhnlich erhalten wird, wenn man sie einige Zeit lang in einem Trockenschrank stehen läſst, Krystallisationscentra entstehen, die allmälig an Umfang zunehmen, so daſs zuletzt die ganze Masse in ein Gewebe von Krystallnadeln verwandelt ist. Nach dem völligen Austrocknen ist die Masse hart und durchsichtig. Wird sie bis zur völligen Sättigung in kochendem Alkohol (von ? spec. Gewicht) aufgelöst, so krystallisirt das Narcotinsalz weit regelmäſsiger, aber die Farbe der Krystalle sticht in's Grüne. 2) Als einen Beweis für die basische Eigenschaft des Narcotins habe ich angeführt, daſs es flüchtige Säuren, wie z. B. Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure, bindet (vergl. Th. V. p. 137.). Das letztere Beispiel betreffend, so sagt Robiquet, daſs es unrichtig sei, indem man bekanntlich, nach Pelletier's Vorschlag, Narcotin und Morphin trennen könne durch Auflösung des Gemenges in Essig und Abdampfung, wobei die Essigsäure das Narcotin verlasse, und dieses sich allein absetze. Dasselbe steht

auch in meinem Lehrbuche ausdrücklich bei Acetate narcotique, p. 139., angeführt; allein wer weifs nicht dafs z. B. Chlormagnesium, wenn man seine wäfsrige concentrirte Lösung kochend abdampft, zersetzt wird und Talkerde absetzt. Wenn man gerade so viel Narcotin in concentrirter Essigsäure auflöst, als die Säure zu einer klaren, schleimigen Lösung verwandeln kann, und man diese Lösung, die aus in Essigsäure aufgelöstem essigsauren Narcotin besteht, über Schwefelsäure im luftleeren Raum abdampft, so geht die überschüssige Essigsäure fort, und es bleibt essigsaures Narcotin in Gestalt eines harten, farblosen, klaren, gummiähnlichen, in Wasser wieder vollkommen löslichen Salzes zurück. — 3) Bemerkt Robiquet, hätte ich angegeben, dafs Aether aus dem Opium-Extract, nebst einer anderen braunen Substanz, Narcotin in Verbindung mit einer Säure ausziehe, deren Natur man noch nicht kenne. Hiergegen äufsert Robiquet: „Ich glaube versichern zu können, dafs, ungeachtet die Opiumlösung freie Säure enthält, doch das Narcotin darin vollkommen frei von aller Verbindung ist." — Eine ähnliche Bemerkung ist früher von Pelletier gemacht worden *), der zu zeigen suchte, dafs das meiste Narcotin in freiem Zustand in der Aetherlösung enthalten, und kaum $\frac{1}{20}$ Narcotin mit Essigsäure zu einer löslichen, durch Ammoniak fällbaren Verbindung vereinigt sei. Pelletier vermuthet, diese Essigsäure könne vom Aether herrühren. Ich gebe gern zu, dafs ich, in Betreff der 2ten und 3ten Anmerkung in meinem Lehrbuche vielleicht die Versuche hätte angeben müssen, auf die ich diese Angaben gegründet hatte; allein Erkennungsversuche können oft für das

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 269.

das eigene Urtheil genügen, ohne von der Art von Vollendung zu sein, die man mit Recht verlangt, wenn sie publicirt werden sollen. Um hier nicht den Zusammenhang von Robiquet's Arbeit zu unterbrechen, verweise ich, in Betreff der Antwort auf den 3ten Punkt, auf die über denselben Gegenstand von Brandes angestellten, weiter unten anzuführenden Versuche.

Robiquet hat ferner auch die Sättigungscapacität des Narcotins untersucht. Zuerst fand er, dafs 1 Th. Chlorwasserstoffsäure von 11 Th. Narcotin gesättigt wird; nachher aber stellte er den Versuch auf eine andere Art an. 5 Grm. aus Alkokol krystallisirtes, bei +110° getrocknetes salzsaures Narcotin wurden zuerst mit kaustischem Kali und hierauf mit Silber gefällt. Dadurch wurden 4,585 Narcotin und 1,615 Grm. Chlorsilber erhalten, entsprechend 0,4096 Chlorwasserstoffsäure. Nach dieser Zusammensetzung wird das Atomgewicht des Narcotins 5100,23. Der erste Versuch gibt 4006,43.

Dieselbe Untersuchung hat Liebig gemacht *), auf die Art, dafs er bei +100° eine gewisse Gewichtsmenge Narcotin wasserfreies Salzsäuregas absorbiren liefs. Dadurch wird das Atomgewicht 4799. Bei einer Berechnung seines im Jahresb. 1832., p. 231., angeführten Verbrennungs-Versuchs, mit der Annahme, dafs das Narcotin auf ein Doppelatom Chlor, welches es in der Salzsäure aufnimmt, Stickstoff zu einem Doppelatom Ammoniak enthalten müsse, fand er das Narcotin aus $C^{40}H^{40}NO^{12}$ zusammengesetzt, oder in 100 Th. aus 65,27 Kohlenstoff, 5,32 Wasserstoff, 3,78 Stickstoff, 25,63 Sauer-

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 442.

stoff, was 4684,106 Atomgewicht gibt. Pelletier*) hat diese Analyse im Detail gemacht und 65,16 Kohlenstoff, 5,45 Wasserstoff, 3,31 Stickstoff und 25,08 Sauerstoff gefunden. Diefs berechnet er zu $C^{34} H^{34} N O^{10}$, was aber ein noch leichteres Atomgewicht geben würde.

Brandes **) hat die Beschaffenheit der Lösung untersucht, die erhalten wird, wenn man Opium mit Aether behandelt. Sie enthält hauptsächlich Narcotin und harzige Materien. Beim Verdunsten krystallisirt der gröfste Theil des Narcotins heraus. Aufserdem wird ein wenig mekonsaures Morphin aus dem Opium ausgezogen, und endlich fand er, dafs das Narcotin eine Säure gebunden enthalte, die eine nähere Prüfung verdient. Er zeigt, dafs das aus der Aetherlösung krystallisirende Narcotin verschieden ist von demselben Narcotin, nachdem man es in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt hat, wobei die eigene Säure mit der Salzsäure mit Ammoniak verbunden bleibt. Als er 15 Gr. aus der Aetherlösung krystallisirtes Narcotin mit 50 Gr. liquider Phosphorsäure und 1 Unze destillirte, bis $\frac{1}{2}$ Unze übergegangen war, erhielt er ein auf Lackmuspapier sauer reagirendes Destillat. Salpetersaures Silber wurde davon schwach und mit weifser Farbe, salpetersaures Quecksilberoxydul und essigsaures Bleioxyd stark gefällt. Von Eisenchlorid wurde es nicht gefärbt oder gefällt. Mit Ammoniak gesättigt und abgedampft, blieb ein Salz in feinen Prismen zurück. Auch mit Baryt gab es ein lösliches, krystallisirendes Salz. — Das Folgende ist eine Vergleichung zwischen Narcotin, welches von dieser Säure befreit ist, und solchem, welches dieselbe enthält.

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 271.

**) Annalen der Pharmacie, II. 274.

	Reines Narcotin.	Säurehaltiges Narcotin.
Braucht Wasser von +19°	1500 Th.	25000 Th.
kochendes	600	7000
Alkohol, 77procentig, +20° . . .	19,3	300
Desgl. kochendheifs	5	128
Wasserfreier Alkohol +20	11,9	60
Desgl. kochendheifs	2,0	12
Aether, spec. Gew. 0,73, +19 . .	20,0	50
Desgl. kochendheifs	12,0	29

Schwefelsäure verbindet sich leicht mit Narcotin. Wird die Säure damit gesättigt, so erhält man nach dem Verdunsten eine dicke, gelbliche Flüssigkeit, die langsam eintrocknet und hart wird. Dieses Salz wurde bei +100° getrocknet, gewogen, in Wasser gelöst und mit Chlorbarium zersetzt. In 100 Th. bestand es aus 89,5 Narcotin und 10,5 Schwefelsäure. Diefs gibt das Atomgewicht zu 1705,5, was nahe $\frac{1}{3}$ von dem von Robiquet gefundenen ist.

Narcéin.

Noch eine andere, wiewohl vergleichungsweise sehr schwache, Salzbasis ist von Pelletier *) im Opium gefunden und Narcéin genannt worden. Dasselbe wird folgendermaafsen gewonnen: Das in Wasser gelöste wäfsrige Opiumextract wird kochend mit Ammoniak vermischt, bis die Lösung einen kleinen Ueberschufs davon enthält, der, wenn er zu bedeutend geworden wäre, durch fortgesetztes Kochen ausgetrieben werden mufs, worauf man die Lösung langsam erkalten läfst; sie setzt dann Morphin mit ganz wenig Narcotin- und Mekonin-Krystallen ab. Die Lösung wird zu einem geringeren Volumen eingedampft, wobei sie noch etwas Morphin gibt. Sie enthält nun Mekonsäure, welche durch Fällung mit

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 248 u. 262.

Barytwasser weggeschafft wird; man filtrirt, fällt die Baryterde mit etwas kohlensaurem Ammoniak, und verdampft die klare Lösung im Wasserbade bis zur Consistenz eines dicken Syrups. Indem man sie nun einige Tage lang an einem kühlen Orte stehen läfst, schiefst das Narceïn an, und die extractartige Masse bekommt ein mufsartiges Ansehen. Durch Auspressen wird das Extract abgeschieden, und die unreinen Krystalle in kochendem wasserfreien Alkohol gelöst, wobei eine schwarze, klebrige Masse ungelöst bleibt. Der gröfste Theil des Alkohols wird durch Destillation abgeschieden; aus der übrig bleibenden Lösung krystallisirt dann das Narceïn. Es ist gefärbt, kann aber durch wiederholtes Auflösen und Umkrystallisiren ganz schneeweifs erhalten werden. Es hat folgende Eigenschaften: Es krystallisirt in haarfeinen, verwebten Nadeln, die unter dem Microscop als platte 4seitige Prismen erscheinen. Es ist ohne Farbe und Geruch, hat einen schwach bitteren, etwas stechenden Geschmack, ähnlich demjenigen, den man empfindet, wenn man die Zunge zwischen ein Stück Silber und ein Stück Zink hält und beide vor der Zungenspitze berührt. Bei +14° braucht es 375 Th. Wassers zur Auflösung, von kochendem 275 Th. Es ist löslich in Alkohol, aber unlöslich in alkoholfreiem Aether, wodurch es leicht von dem in Aether löslichen Mekonin zu reinigen ist. Es schmilzt bei +92°. Beim Erkalten erstarrt es zu einer weifsen, durchscheinenden Masse, die auf der Oberfläche dendritische Spuren von Krystallisation zeigt. Bei +110° wird es gelb und zersetzt sich bei der Destillation. Man erhält ein saures Liquidum, ein braunes, balsamisch riechendes Brandharz, und zuletzt ein krystallisirtes saures Sublimat, welches mit Eisenoxydsalzen Blau gibt. Pel-

letier hält es für nicht unwahrscheinlich, dafs es Gallussäure sei. Die basischen Eigenschaften des Narcéins sind zu schwach, als dafs es auf Pflanzenfarben reagiren könnte. Von concentrirten Mineralsäuren wird es leicht und schnell zerstört; Salpetersäure färbt dasselbe gelb und bildet zuletzt Oxalsäure in einer bitteren Mutterlauge; sind sie aber mit einer gewissen Menge Wassers verdünnt, so wird das Narcéin hochblau; wird Wasser zugesetzt, so löst es sich ohne Farbe auf. Diese Färbung rührt davon her, dafs das wasserfreie Salz blau ist, was daraus hervorgeht, dafs eine concentrirte farblose Lösung, in die man Chlorcalcium legt, allmälig die Oberfläche des letzteren blau färbt, in dem Grade, als dieses Salz das Narcéinsalz verdrängt. Auch erhält man das Salz blau, wenn die Säure mit Narcéin gesättigt und abgedampft wird; was sich absetzt, ist zuerst röthlich-violett und wird nachher blau. Aus diesen blauen Verbindungen, die farblose Auflösungen geben, wird das Narcéin von Alkali unverändert gefällt. Pelletier erhielt mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure blaue Verbindungen. Mit Pflanzensäuren entsteht kein Blau; aber salzsaures Narcéin wird blau, wenn Krystalle von Oxalsäure, Citronensäure oder Weinsäure hinzugesetzt werden, und die Salze dieser Säuren werden von Chlorcalcium gebläut. Pelletier fand das Narcéin zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kohlenstoff	54,73	32	54,08
Wasserstoff	6,52	48	6,62
Stickstoff	4,33	2	3,92
Sauerstoff	34,42	16	35,37.

Von keinem Narcéinsalz ist die Zusammensetzung untersucht, um das Atomgewicht zu contro-

liren, und kein Versuch angestellt zur Bestimmung des Wassergehalts im krystallisirten Narcéin.

Chinin und Cinchonin. Zur Prüfung der Chinarinde auf ihren Salzbasen-Gehalt sind verschiedene Methoden vorgeschlagen worden *), von denen ich hier zwei, als dem Anschein nach die besten, anführen will: 1) Die von Veltman, besteht in Folgendem: 50 Gran fein gepulverte Chinarinde werden mit eben so viel reinem Quarzsand vermischt und alsdann mit 5 Tropfen Salzsäure von 1,17 sp. G. und 20 Tropfen Alkohol befeuchtet; dieses Gemenge wird in eine lange Glasröhre gefüllt, die am einen Ende mit Musselin, mit Leinenfasern bedeckt, zugebunden ist; auf dieses wird die durchfeuchtete Masse eingepackt und darüber ein Gemische von 1½ Unzen Alkohol (dessen Stärke nicht angegeben ist) mit 20 Tropfen Salzsäure gegossen, mit der Vorsicht, dafs dadurch nicht die Masse aufgerührt wird. Den von Veltman beschriebenen Apparat, um vermittelst eines höheren Drucks den Alkohol hindurch zu treiben, übergehe ich, da ich ihn für überflüssig halte. Nachdem alle Flüssigkeit durchgelaufen ist, kann das im Chinapulver Zurückbleibende ausgeprefst werden, wiewohl es nun ausgewaschen ist. Was nun in der sauren Flüssigkeit aufgelöst ist, wird mit Kalkhydrat ausgefällt; nach 12 Stunden hat die Flüssigkeit ihre braune Farbe verloren, sie wird filtrirt, der Niederschlag mit ein wenig kaltem Alkohol ausgewaschen und zur Alkohol-Lösung gegossen. Diese, die nun schwach alkalisch ist, wird genau mit Salzsäure neutralisirt, darauf mit Wasser vermischt und der Alkohol abgedunstet, so dafs sich das weiche Harz völlig absondert, welches man abscheidet und aus-

---

*) Annalen der Pharmacie, III. 12.

wäscht. Die Flüssigkeit wird bis zu 2 Drachmen eingedampft, worauf sie alsdann mit einigen Tropfen kaust. Ammoniaks gefällt wird; der Niederschlag wird auf ein gewogenes Filtrum genommen, mit kaltem Wasser gewaschen, bei +100° getrocknet und gewogen. Diese Methode wird für diejenige gehalten, die das höchste Resultat gibt. Sie hat aber einen wesentlichen Fehler darin, dafs sie die Salzbasen so leicht mit kohlensaurem Kalk verunreinigt gibt. — 2) Scharlau's Methode, die in Folgendem besteht: 120 Gran grobes Chinapulver werden mit 50 Tropfen concentrirter Kalilauge und so viel Wasser, als zur Bildung eines dicken Breies erforderlich ist, übergossen, dann 12 Stunden lang stehen gelassen und in der Luftcompressionspresse mit 1½ Unzen Wasser ausgezogen. Was durchgeht enthält Gerbstoff und dessen Absatz, Fett, Harz und Chinasäure, verbunden mit Alkali, aber keine der Chinabasen. Der Rückstand wird in derselben Presse mit 4 Unzen +95° heifsen Wassers, welches mit 30 Tropfen Schwefelsäure versetzt ist, ausgelaugt, nachdem man diese Flüssigkeit ¼ Stunde lang mit dem Chinapulver in Berührung gelassen hat. Das Durchgehende, was fast farblos ist, wird mit kohlensaurem Kalk gesättigt und dann 12 Stunden lang stehen gelassen. Es ist nun klar und farblos, und wird vom Gyps abfiltrirt, der ausgewaschen wird; die Flüssigkeit wird im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen, die Lösung mit etwas kohlensäurefreiem Kali gefällt, der Niederschlag auf ein gewogenes Filtrum genommen und getrocknet. Durch Aether werden die beiden Basen getrennt. Mit Recht dürfte zu bemerken sein, dafs bei dieser Operation die Anwendung der Luftcompressionspresse gewifs nicht zur Erreichung einer

grofsen Genauigkeit beiträgt. Auf diese Weise wurde in grauer Chinarinde 2,92 Procent Cinchonin und 0,2 p. c. Chinin, in Königsrinde 3,32 p. c. Chinin und 0,28 p. c. Cinchonin, in rother Chinarinde 2,17 p. c. Chinin und 1,08 p. c. Cinchonin gefunden.

Cyaneisen-chinin. Der in Italien gemachte Versuch, cyanwasserstoffsaures Chinin als Arzneimittel anzuwenden, gab Veranlassung, in dieser Hinsicht auch das eisenhaltige cyanwasserstoffsaure Chinin zu versuchen. Ueber seine Bereitung und Eigenschaften sind von Bertazzi *) Versuche angestellt worden. Man vermischt in Pulverform innig 1 Th. schwefelsaures Chinin mit $1\frac{1}{2}$ Th. Cyaneisenkalium, übergiefst das Gemenge mit 6 bis 7 Th. Wasser und erhitzt unter Umrühren bis zum Kochen. Dabei setzt sich das neugebildete Salz auf den Boden und an den Seiten des Gefäfses in Gestalt eines grüngelben, ölartigen Körpers ab. Nachdem die erkaltete Flüssigkeit davon abgegossen ist, wird es mit etwas kaltem Wasser gewaschen; wenn man es in warmem concentrirten Alkohol auflöst und die Flüssigkeit freiwillig verdunsten läfst, so erhält man es in grüngelben Nadeln krystallisirt. Auf diese Weise erhält man $\frac{3}{4}$ vom Gewicht des schwefelsauren Salzes an Cyanverbindung. Es schmeckt anfänglich nach China und hintennach nach Blausäure. Von warmem Wasser wird es zersetzt, unter Bildung eines unlöslichen und eines löslichen Salzes. In kaltem Alkohol ist es leicht löslich und wird daraus durch Wasser gefällt. Auch in der Alkohollösung scheint es sich im Kochen zu zersetzen, indem es theils ein leichtlösliches, weifses, bitteres Salz, welches blausaures Chinin zu sein scheint, und ein grünes schwerlösliches Salz hinter-

*) Pharm. Centralblatt, III. 918.

läſst, welches das Cyaneisen mit weit weniger Chininsalz enthält.

Ueber chinasaures Chinin und Cinchonin hat Baup einige Angaben mitgetheilt *). Das *Chininsalz* braucht bei +11° zu seiner Auflösung $3\frac{1}{2}$ Th. Wasser und 8 Th. 88 procent. Alkohol. Es enthält 4 Atome Krystallwasser. Das *Cinchoninsalz* braucht bei +15° sein halbes Gewicht Wasser. Auch dieses enthält 4 At. Wasser. Aus seiner gesättigten Auflösung in Alkohol krystallisirt beim Erkalten ein glänzendes Salz in kurzen, platten, 4- oder 6seitigen, schief abgestumpften Prismen. Dieses Salz enthält einen Ueberschuſs an Basis, reagirt alkalisch, und die Lösung, woraus es krystallisirt ist, enthält freie Säure. In Wasser ist es sehr leichtlöslich, setzt aber bald etwas Cinchonin ab. Wiewohl sich die Krystalle dieses Salzes nicht sogleich an der Luft, auch nicht in der Wärme verändern, so werden sie doch mit der Zeit vollkommen undurchsichtig. Die Ursache hiervon ist nicht untersucht. Chinasaures Chinin und Cinchonin.

Im Jahresbericht 1830, p. 222., erwähnte ich, daſs Pelletier und Corriol in einer Sorte Chinarinde, der sogenannnten China de Callisaya, eine krystallisirbare Salzbasis entdeckt haben, die mit Schwefelsäure ein neutrales Salz gibt, dessen in der Wärme gesättigte Lösung beim Erkalten gelatinirt. Pelletier **) fügt hinzu, daſs dieses Salz, wenn es überschüssige Säure enthalte, in platten Nadeln krystallisire, und gibt der neuen Salzbase den Namen Aricin. Die Analyse durch Verbrennung gab ihm folgende Zusammensetzung dafür: Aricin, neue Salzbasis in einer Chinaart.

---

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 70.

**) A. a. O. pag. 185.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	71,0	20	70,93
Wasserstoff	7,0	24	6,95
Stickstoff	8,0	2	8,21
Sauerstoff	14,0	3	13,96.

Gewifs dringt sich Jedem die Bemerkung auf, dafs diefs ein ungewöhnliches Resultat sei, bei welchem sich alle Zahlen mit geraden, ganzen Procenten endigen; auch hat man keine Controle für die Richtigkeit der Analyse durch Vergleichung mit dem Sättigungsvermögen der Base, ohne die kein analytisches Resultat für ganz zuverlässig angenommen werden kann. — Unter Annahme dessen, was ich im Jahresbericht 1832, p. 232., in Beziehung auf Liebig's Analysen vom Chinin und Cinchonin anführte, dafs beide dasselbe Radical $C^{20}H^{24}N$ haben könnten, im Cinchonin verbunden mit 1, und im Chinin mit 2 Atomen Sauerstoff, findet Pelletier nun im Aricin die darauf folgende Oxydationsstufe, nämlich $(C^{20}H^{24}N)+3O$, was vollkommen mit dem Resultat der Analyse übereinstimmt. Er fügt hinzu, dafs dieses Verhältnifs von verschiedenen Oxydationsstufen desselben Radicals erkläre, wie diese Basen zusammen in derselben Pflanze enthalten sein können. Dafs hier jedoch kein Zusammenhang der Art obwalte, sehen wir bei den im Opium enthaltenen 4 Basen, wo die Analyse keinen Grund zu einer solchen Vermuthung gibt.

Delphinin u. Solanin.

O. Henry hat das Delphinin und das Solanin analysirt. Folgendes sind seine Resultate:

Delphinin $=C^{52}H^{76}NO^{7}$, Atomgewicht 5334,956.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	74,24	52	74,62
Wasserstoff	8,87	76	8,90
Stickstoff	3,33	2	3,34
Sauerstoff	13,56	7	13,14.

Solanin $= C^{56} H^{84} N O^{7}$, Atomgewicht 5681,716.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . .	75,000	56	75,33
Wasserstoff . . .	9,142	42	9,22
Stickstoff	3,080	2	3,13
Sauerstoff	12,778	7	12,32.

Da das Atomgewicht durch keine Analyse eines Salzes controlirt ist, so ist nicht zu bestimmen, welchen Grad von Zutrauen diese Analysen verdienen.

Corydalin.

Winckler *) bereitet das Corydalin auf folgende Art: Die frische Wurzel von Corydalis tuberosa wird zu Brei gestofsen und ausgeprefst, der Saft in der Wärme coagulirt, filtrirt, mit einer Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd vermischt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, filtrirt, durch Schwefelsäure vom überschüssigen Bleisalz befreit, wieder filtrirt und mit Ammoniak gefällt; der Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet, in 12 bis 16 Th. Alkohol von 80 p. c. gelöst, die Lösung mit etwas Blutlaugenkohle digerirt, heifs filtrirt und bei gelinder Wärme verdunsten gelassen, wobei das Corydalin in Gestalt eines krystallinischen Pulvers erhalten wird. Mit Zusatz einer hinreichenden Menge Wassers wird das Corydalin pulverförmig gefällt. Chlorwasserstoffsaures Corydalin gibt mit Quecksilberchlorid einen voluminösen Niederschlag, der ein Doppelsalz ist.

Buxin.

Bei einer Analyse der Buchsbaumblätter hat Trommsdorff **) einen Bestandtheil erhalten, der mit dem im Jahresb. 1832, p. 245., erwähnten, von Fauré entdeckten Buxin Aehnlichkeit hat, wiewohl er davon in gewissen Theilen abweicht. Dieser Be-

---

*) Pharm. Centralblatt, III. 301.

**) Dessen N. Journal, XXV. 2. 66.

standtheil hat alkalische Eigenschaften und gibt mit Säuren nicht krystallisirende Verbindungen.

Durch Reimann's und Posselt's Entdeckung des Nicotins (Jahresb. 1831, p. 193.), und besonders durch Geiger's Entdeckung des Coniins (Jahresb. 1833, p. 220.) ist eine ganz neue Klasse von vegetabilischen Salzbasen bekannt worden, die von den krystallisirenden sehr bestimmt unterschieden characterisirt zu sein scheinen und sich dadurch auszeichnen, dafs sie sich unzersetzt verflüchtigen lassen, dafs sie also destillirbar sind.

Daturin. Eine neue Basis der Art, das Daturin, ist von Bley *) in Datura Stramonium entdeckt worden. Es wurde erhalten, als 5 Pfund getrocknete Datura Stramonium mit 1 Pfund Kalkhydrat und einer hinreichenden Menge Wassers destillirt, und das Destillat in einer Vorlage, welche 1 Unze Salzsäure enthielt, aufgefangen wurde. Das Destillat roch stark, bedurfte noch ½ Unze Salzsäure zur Sättigung, wurde durch Destillation bis auf 1 Pfund concentrirt, und dann im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Hierbei blieb eine grünliche Salzmasse zurück, die mit einem Gemische aus gleichen Theilen Alkohol und Aether ausgezogen wurde. Die spirituöse Lösung wurde abdestillirt. Der Rückstand war in Wasser fast vollkommen löslich. Das trockne Salz wurde in einer Retorte mit concentrirter kaustischer Kalilauge übergossen und zur Trockne destillirt. Das Destillat war farblos, dick, zugleich durchdringend nach Stramonium und nach Ammoniak riechend. Es wurde so lange mit Aether geschüttelt, bis dieser alles Riechende aus dem Wasser aufgenommen hatte. Die Aetherlösung wurde im Wasserbade be-

*) Annalen der Pharm. III. 135.

hutsam abgedampft und hinterliefs ein consistentes Liquidum von folgenden Eigenschaften: Farbe hellgelb, an der Luft dunkler werdend, starker Geruch nach Stramonium, beifsender, öliger, tabackartiger Geschmack, rothes Lackmuspapier blaufärbend, auf Papier einen verschwindenden Fettflecken bildend. In gelinder Wärme ist es dünnflüssig; es ist entzündlich und verbrennt mit rufsender, leuchtender Flamme. Es ist löslich in Wasser, Alkohol, Aether, und flüchtigen und fetten Oelen. Mit kaustischem Ammoniak gibt es ein linimentartiges Gemische. Von rauchender Salpetersäure wird es in eine braune, weiche, harzige Masse von bitterem Geschmack verwandelt, Chlor zerstört seinen Geruch, und verwandelt es in eine weifse, fettartige Masse. Auf den lebenden Organismus wirkt es giftig. Salze sind nicht damit dargestellt worden.

Atropin u. Hyoscyamin.

Brandes *) hat seine, im Jahresbericht 1833, p. 220., angekündigten Versuche über Atropin und Hyoscyamin ausgeführt. Er fand, dafs die trockne Pflanze bedeutend weniger gibt als die frische, und dafs, wenn aus den trocknen Pflanzentheilen diese Basen erhalten werden sollen, die Saamen am meisten geben, wie es schon Geiger beim Conium gefunden hatte. Die Darstellung ist durchaus dieselbe wie die des Coniins (Jahresb. 1833, p. 220.) weshalb ich sie nicht hier wiederhole. In wasserfreiem Zustand ist das *Atropin* farblos, klar, ölartig, von durchdringendem, widrigem, narkotischem Geruch, und scharfem, brennendem, bitterem, tabackartigem Geschmack, der bis im Gaumen fühlbar ist; auf Papier gibt es einen Fettflecken, der bald verschwindet, aber die Stelle braun färbt. Bei einer Kälte von 10° bis

*) Annalen der Pharm. I. 68, 230 u. 333.

11° wird es weder unklar, noch erstarrt es. Es hat einen ziemlich hohen Siedepunkt, höher als +169°, so dafs es in einem Bad von Chlorcalcium nicht zum Sieden gebracht werden kann, sondern äufserst langsam überdestillirt. Auf trockne Pflanzenfarben reagirt es nicht, aber wenn ein wenig Wasser hinzukommt, reagirt es stark alkalisch. Durch den Einflufs der Luft wird es allmälig zersetzt und in eine braune, harzartige Substanz verwandelt, wovon weiter unten. Aus diesem Grunde kann es nicht umdestillirt werden, ohne dafs nicht jedesmal eine Portion davon, auf Kosten der im Gefäfse eingeschlossenen Luft, in eine harzartige Masse verwandelt wird, und zwar unter gleichzeitiger Entwickelung von Ammoniak. Es ist daher wohl möglich, dafs die Pflanzen eine weit gröfsere Menge solcher giftigen Salzbasen enthalten, als sich durch die gegenwärtig angewandten Mittel daraus gewinnen läfst. — Es ist in Wasser löslich, läfst sich aber nicht nach allen Verhältnissen damit vermischen, sondern es scheidet sich der Ueberschufs als Oeltropfen ab, welche, wenn 1 Th. Atropin mit 3 Th. Wassers vermischt wird, zu einer linimentartigen Masse eingemischt werden können. Bei einem gröfseren Zusatz von Wasser wird die Auflösung alsdann klar. Ammoniak macht es leichter löslich. Das Atropin scheint, gleich dem Coniin, eine bestimmte Portion Wasser aufnehmen und sich in Hydrat verwandeln zu können, ohne seine ölartige Beschaffenheit zu verlieren. Alkohol von 70 p. c. löst es leicht auf. Die Lösung ist im ersten Augenblick milchig, klärt sich aber sogleich. Aether löst das Atropin auf und entzieht es der Auflösung in Wasser; ist diese aber sehr concentrirt, so nimmt sie der Aether zu einem linimentartigen Gemische auf. Auch von fetten und flüchtigen Oelen

wird es aufgelöst. — Atropin, welches angefangen hat sich zu zersetzen, wird nicht mehr ganz von Wasser aufgelöst; es bleibt eine Verbindung von Atropin mit der braunen Substanz in Gestalt einer zähen Masse ungelöst, aber von Aether und Alkohol wird es aufgelöst. Das Atropin gibt mit den Säuren eigene Salze, wobei aber das sonderbare Verhalten eintrifft, daſs das mit Säuren gesättigte Atropin, eben so gut wie das freie, der zersetzenden Einwirkung der Luft ausgesetzt ist, weshalb diese Salze beim Verdunsten in der Luft gelb oder braun werden, und nach dem Eintrocknen mit Krystallen von Salmiak gemengt sind. Das eigentliche Atropinsalz ist lange gummiartig und nimmt erst beim völligen Eintrocknen ein krystallinisch körniges Ansehen an. Wenigstens gibt es so Brandes von den Verbindungen mit Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure und Essigsäure an. Keines von diesen Salzen wurde im luftleeren Raum verdunstet, so daſs man nicht weiſs, wie sie im unveränderten Zustande beschaffen sind. Sie werden von wasserfreiem und von ätherhaltigem Alkohol aufgelöst, und können dadurch von dem gebildeten Ammoniaksalz befreit werden. Aether löst sehr wenig. — Durch Vereinigung mit Jod wird das Atropin in einen braunen, ölartigen Körper verwandelt, der sich nicht vollständig in Wasser löst und zersetztes Atropin zu enthalten scheint.

Betreffend die bei der Zersetzung des Atropins in der Luft entstehenden Producte, so bilden sich hierbei zwei verschiedene braune Materien. Die eine bildet sich, wenn das Destillat, welches man unmittelbar von der Behandlung der Pflanze mit kaustischem Alkali oder Kalk erhält, mit Schwefelsäure gesättigt und abgedampft, der Rückstand mit äther-

haltigem Alkohol ausgezogen, und das dabei ungelöst bleibende schwefelsaure Ammoniak von Wasser aufgenommen wird. Hierbei bleibt eine braune pulverförmige Substanz zurück, die in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in kohlensaurem Kali wenig, etwas mehr in Ammoniak und in kaustischem Kali vollkommen löslich ist, woraus sie von Säuren gefällt wird, aber so, dafs sie sich bei überschüssig zugesetzter Säure wieder mit brauner Farbe auflöst. Sie ist stickstoffhaltig und riecht im Feuer wie stickstoffhaltige Körper. Brandes hält sie für analog mit Humus; allein dieser löst sich leicht in Ammoniak und kohlensaurem Kali, und fast nicht in Salzsäure.

Die andere braune Substanz bildet sich, theils wenn Atropin für sich destillirt wird, theils beim Verdunsten seiner Salze in offner Luft; in beiden Fällen bleibt sie in Wasser unlöslich zurück. Es hat ein harzartiges Ansehen und riecht im Brennen wie verbranntes Horn, es enthält also Stickstoff; Wasser löst sie in der Kälte nicht und im Kochen nur wenig auf, wobei es sich gelb färbt und alkalisch reagirt. Von Alkohol und Aether wird sie leicht aufgelöst, allein diese Lösung reagirt nicht alkalisch. Sie verbindet sich mit Säuren zu löslichen Salzen oder Verbindungen, welche nach dem Verdunsten braune, gummiartige, glänzende Massen zurücklassen, die sowohl in Aether als Alkohol löslich sind. Dieser Körper hat also grofse Aehnlichkeit mit Unverdorben's Fuscin, während der zuerst beschriebene viele Eigenschaften von der pulverförmigen Substanz hat, in die das Fuscin durch Einwirkung der Luft verwandelt wird. Diese basische Eigenschaft könnte es erklärlich machen, warum das Atropin durch die Verbindung mit Säuren nicht vor dem zer-

setzenden Einfluſs der Luft geschützt wird. Es fehlt überhaupt nicht an Analogie zwischen diesen vegetabilischen Basen und Unverdorben's ölartigen, animalischen Basen, und diese Analogie scheint sich auch auf ihre Zersetzungsproducte zu erstrecken.

Nach Versuchen mit lebenden Thieren ist das Atropin giftig und tödtet in geringen Gaben. Es hat aber nicht die Eigenschaft, die Pupille zu erweitern, die also einem anderen in der Belladonna enthaltenen Stoff angehören muſs. Auch haben wir in mehreren vorhergehenden Jahresberichten andere Bereitungsmethoden angegeben gefunden, nach welchen dieser Körper isolirt worden sein soll.

Das Hyoscyamin wird entweder aus der frischen Pflanze oder aus dem Samen bereitet, und zwar auf die Art, wie im Allgemeinen diese Basen dargestellt werden. Das Hyoscyamin gleicht im Ansehen, Geschmack und Geruch dem Atropin, nur sind letztere bei ersterem weit widriger. Es schwimmt auf Wasser und reagirt alkalisch, aber erst unter Mitwirkung des Wassers. Was oben über das Verhalten des Atropins bei der Destillation, ferner zu Wasser, Alkohol, Aether und Oelen angeführt ist, gilt vollkommen für das Hyoscyamin, mit dem Unterschied, daſs es in Alkohol und Aether weit weniger löslich zu sein scheint wie das Atropin. Eben so verhält es sich zu Jod. Das Hyoscyamin wird nicht ganz so leicht von der Luft zersetzt wie das Atropin, und erhält sich noch besser in Salzform. Seine Salze sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, und können ohne Schwierigkeit farblos und krystallisirt erhalten werden, wiewohl man sie selten frei von gebildetem Ammoniaksalz erhält. Ein Ueberschuſs von concentrirten Mineralsäuren zerstört die Zusammensetzung des Hyoscyamins. Mit Schwefel- Hyoscyamin.

säure und Salpetersäure erhielt Brandes körnig krystallisirte Salze, mit Chlorwasserstoffsäure, Bernsteinsäure und Benzoësäure blättrige, und mit Essigsäure, Oxalsäure und Weinsäure nadelförmige. Die Bereitungsmethode dieser Salze war folgende: Die Säure wurde mit der Base neutralisirt, im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen, und diese Auflösung dann freiwillig verdunsten gelassen.

Bei der freiwilligen Zersetzung des Hyoscyamins bilden sich, so viel sich aus der Beschreibung schliefsen läfst, zwei ganz ähnlich beschaffene braune Substanzen, wie beim Atropin angeführt wurden.

Drupacin. Endlich habe ich noch einer vermeintlichen vegetabilischen Salzbasis zu erwähnen, die sich, mit einer gelben Substanz gemengt, aus altem Bittermandelwasser absetzen soll. Buchner nennt sie Drupacin. Die Angaben darüber lassen viel zu wünschen übrig *).

Indifferente Pflanzenstoffe. Zucker. Niemann **) hat eine Tabelle ausgearbeitet über den Zuckergehalt der Lösungen von Rohrzukker in Wasser, von 1 bis 70 Procent vom Gewicht der Lösung, bei +18°; woraus folgende Zahlen ausgezogen sind:

Zuckergehalt in Proc. .	5	10	15	20	25	30
Spec. Gew.	1,0179	1,0367	1,0600	1,0830	1,1056	1,1293
Zuckergehalt in Proc. .	35	40	45	50	55	60
Spec. Gew.	1,1533	1,1781	1,2043	1,2325	1,2602	1,2882
Zuckergehalt in Proc. .	65	70				
Spec. Gew.	1,3160	1,3430.				

Wenn man, nach Döbereiner ***), Rohrzucker und Oxalsäure in Pulverform genau und zu

*) Pharm. Centralblatt, III. 196, 416, 509 u. 847.
**) Annalen der Pharm. II. 340.
***) A. a. O. pag. 338.

gleichen Theilen mit einander vermengt und eine Stunde lang in Dampf von kochendem Wasser eingeschlossen hält, so wird das Gemenge bald flüssig und färbt sich zuerst gelb, dann grünlich und zuletzt schwarzgrün, indem es dabei dickfliefsend wird. Hierbei wird der Zucker vollständig zersetzt. Wird die Oxalsäure mit kohlensaurem Kalk daraus niedergeschlagen, so bleibt eine extractartige Substanz zurück, die keinen süfsen, sondern einen faden, hintennach zusammenziehenden Geschmack hat. Von Alkohol (von 65 p. c.) wird sie in einen löslichen und einen unlöslichen Theil geschieden; der erstere ist braungelb, extractartig und durch Zinnchlorür nicht fällbar. Der in Alkohol unlösliche ist löslich in Wasser und scheint ein Kalksalz zu sein, enthaltend eine Verbindung von Oxalsäure mit einer organischen Substanz, analog der Acide vegetosulfurique. Mit Honig und Oxalsäure erhält man dasselbe Resultat.

Eigene Zukkerart im Mutterkorn.

Wiggers *) hat eine eigene Zuckerart beschrieben, die im Mutterkorn (Secale cornutum) vorkommen soll, und die man nach einiger längerer Zeit aus dem mit Wasser behandelten, und zur Syrupsconsistenz eingedampften Alkoholextract krystallisirt erhalte. Er bildet geschobene, 4seitige, mit zwei Flächen zugespitzte Prismen, die Zuspitzungsflächen auf die stumpfen Seitenkanten aufgesetzt. Er ist farblos und durchsichtig, in Alkohol und Wasser leicht löslich, unlöslich in Aether; schmilzt, verkohlt sich mit dem Geruch nach gebranntem Zucker, gibt mit Salpetersäure Oxalsäure, zersetzt aber nicht, wie der Rohrzucker, im Kochen das essigsaure Kupferoxyd. Im Ganzen hat er viel Aehnlichkeit mit dem

*) Annalen der Pharm. I. 173.

Schwammzucker; aber des letzteren Krystallform ist ein rechtwinkliges Prisma.

Gummi. Die im vorhergehenden Jahresbericht, p. 229., erwähnte Arbeit von Guérin über das Gummi ist nun im Einzelnen bekannt gemacht worden *). Die Wissenschaft hat dadurch nur sehr wenig gewonnen. Als Basis seiner Aufstellung nimmt er an, dafs nichts Anderes für Gummi anzunehmen sei, als was mit Salpetersäure Schleimsäure gibt. Gummiähnliche Körper, denen diese Eigenschaft mangele, seien kein Gummi. Milchzucker, der Schleimsäure gibt, sei eben so wenig Gummi, weil er krystallisirbar ist und aus dem Thierreiche herstammt. Man sieht also, dafs sich das Ganze auf ein völlig künstliches Prinzip gründet. Ich erwähnte im vorigen Jahresberichte, dafs er in den 3 verschiedenen Gummata 3 ungleiche Haupt-Gummiarten gefunden habe, nämlich Arabin, die Hauptmasse im arabischen Gummi, Bassorin, die Hauptmasse im Traganth, und Cerasin, welches im Gummi vom Genus Prunus vorkommt.

Die Beschreibung des *Arabins* kommt völlig mit dem überein, was wir längst vom arabischen Gummi wissen. Guérin hat hierbei keine neue Eigenschaft entdeckt, keinen neuen Character hinzugefügt, wenn man nicht den halbausgeführten, ohne Resultat für oder wider gebliebenen Versuch, das Gummi in Zukker zu verwandeln, ausnimmt. Von 100 Th. Arabin und 400 Th. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. erhält man 16,88 Schleimsäure und etwas Oxalsäure. Mit mehr Salpetersäure erhält man weniger Schleimsäure und mehr Oxalsäure. Da nach Guérin das arabische Gummi aus 79,4 Arabin, 3 Asche und 17,6 Wasser besteht, so kann man dieses Gummi als den

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. 248.

Prototyp des Arabins betrachten. Nach seiner Analyse, deren Einzelnheiten nicht angegeben sind, die nicht durch Verbindung des Gummi's mit unorganischen Basen controlirt ist, besteht das Arabin aus 43,81 Kohlenstoff, 6,20 Wasserstoff und 49,85 Sauerstoff $= C^6 H^{10} O^5$. Diese Zahlen weichen zwar nur sehr unbedeutend von den von mir gefundenen ab, allein diese Abweichung ist doch wesentlich; denn ich habe die Sättigungscapacität des Gummi's bestimmt, die ein wenig mehr ist als $\frac{1}{11}$ von dem von Guérin gefundenen Sauerstoffgehalt, was aber ausweist, dafs das Atom des Gummi's nicht 5 oder 10 Atome Sauerstoff enthalten kann. Guérin's Resultat ist ganz dasselbe, welches ich für den von chemisch gebundenem Wasser befreiten Rohrzucker gefunden habe. Meine Analyse vom Gummi geschah sowohl mit Gummi aufser Verbindung, als auch mit dem mit Bleiessig gefällten Gummi, getrocknet im luftleeren Raum bei +100°. Ich bekam 1 p. c. Sauerstoff und 1 p. c. Kohlenstoff weniger. Guérin scheint sich das Verdienst zuzuschreiben, das Gummi besser getrocknet zu haben als Andere. Er gibt den Wassergehalt des Gummi zu 17,6; ich fand ihn 17, folglich kann zwischen uns kein wesentlicher Unterschied durch besseres Trocknen von seiner Seite entstanden sein. Vom Arabin gibt er drei Species an, Gummi arabicum, Gummi Senegal, welches letztere eben so rein ist und dieselben Bestandtheile hat, und Leinsaamenschleim. Die Behandlung dieses letzteren zeigt, mit welchen Ansichten diese Arbeit ausgeführt ist. Der Rückstand nach der Extraction des Leinsaamens mit Wasser wurde im Wasserbade eingetrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt, und das Resultat wird mitgetheilt, ungeachtet es sich ergab, dafs beim Wiederauflösen

30 p. c. einer im Wasser unlöslichen stickstoffhaltigen Materie zurückbleibt. Die Auflösung wurde wieder eingetrocknet und durch Verbrennung analysirt. Die Substanz bestand aus $C^6 H^9 O^5$, enthielt aufserdem 1 p. c. Sticktoff, und gab nach dem Verbrennen 18½ p. c. Asche, die abgerechnet ist, die aber der Hauptsache nach aus kohlensaurem Kali und kohlensaurem Kalk bestand, ohne dafs es Guérin eingefallen zu sein scheint, dafs die Kohlensäure in diesen Salzen, nicht im Gummi enthalten gewesen ist, und dafs die Base entweder mit Gummi oder mit Pflanzensäure verbunden gewesen war. Guérin's Versuch ist also ohne allen Werth. Uebrigens gab das letztere in Wasser lösliche Gummi 14½ p. c. Schleimsäure.

Das Bassorin hat seinen Prototyp im Bassoragummi, aus welchem man es erhält, wenn dasselbe so lange mit kaltem Wasser ausgezogen wird, als dieses noch etwas auflöst, worauf man es abtropfen und im Wasserbade trocknen läfst. 100 Th. davon geben mit 1000 Th. Salpetersäure von 1,4, 22,61 Th. Schleimsäure. Es besteht aus 37,28 Kohlenstoff, 6,85 Wasserstoff und 55,87 Sauerstoff $= C^{10} H^{22} O^{11}$. Hierbei ist eine kleine Portion Asche abgerechnet, bestehend aus phosphorsaurem Kalk, Thonerde, Kieselerde, Talkerde und Eisenoxyd. Das Bassoragummi besteht aus 61,31 Bassorin, 11,20 Arabin, 5,6 Asche, 21,89 Wasser. Das Arabin daraus analysirte er besonders, und diefs gab sein formgemäfses Resultat, ungeachtet es mit löslichem Alkali und Erdsalzen verunreinigt war, die nicht weniger als 6½ p. c. Asche gaben. Das Traganthgummi enthält 33,10 stärkehaltiges Bassorin, 53,3 Arabin, 11,10 Wasser, 2,5 Asche. Betrachtet man ein aufgequollenes Traganthgummi unter dem Mikroskop, so sieht man darin Kü-

gelchen, von denen einige rund sind. Diese sind Stärke und werden von Jod blau; andere sind länglich und werden nicht blau. Diese scheinen Bassorin zu sein. Keiner dieser Theile wird im Kochen aufgelöst. Der Theil des Traganthgummi's, den man Bassorin genannt hat, gibt mit Salpetersäure 22,53 p. c. Schleimsäure. Er bestand nach der Analyse aus $C^9H^{22}O^{11}$. Er wurde von Jod gebläut und hielt eine unbestimmte Quantität Stärke, wurde aber dennoch durch Verbrennung analysirt. Der Theil, der Arabin genannt ist, gab richtig die Formel $C^6H^{10}O^5$, obgleich er 11½ p. c. Asche, bestehend aus kohlensaurem Alkali und kohlensaurer Erde, gab.

Das Cerasin ist, wie erwähnt, in dem von Prunusarten abstammenden Gummi enthalten, und wird daraus wie das Bassorin aus dem Bassoragummi bereitet. Es gleicht dem Bassorin in den meisten seiner Verhältnisse, unterscheidet sich aber davon in dreierlei Hinsicht: 1) dafs es zwar in kaltem Wasser unlöslich ist, dafs es sich aber nach langem Rühren zu Arabin auflöst, was nach Guérin's Erfahrung das Bassorin nicht thun soll; 2) dafs es mit dem vierfachen Gewicht Salpetersäure nur 14½ p. c. Schleimsäure gibt, und 3) dafs es absolut gleiche Zusammensetzung mit dem Arabin hat. Guérin glaubt sogar, dafs das Arabin ursprünglich Cerasin gewesen sei, welches in den warmen Klimaten, wo das arabische Gummi gesammelt wird, durch die Sonnenwärme in Arabin verwandelt werde. Das Kirschgummi besteht aus 34,90 Cerasin, 52,10 Arabin, 12,00 Wasser, 1,00 Asche. Ferner untersuchte er das Gummi vom Aprikosen-, Pflaumen-, Pfirsich- und Mandelbaum, ohne Arabin und Cerasin von einander zu trennen; allein durch Verbrennung bekam er dessen ungeachtet die Formel $C^6H^{10}O^5$ für alle.

Guibourt *) hat einige, meist mikroskopische Untersuchungen über einige Gummiarten angestellt; nämlich über gomme pseudo-adragante, ou de sassa, g. adragante, g. de bassora, g. lignirode. Er schliefst mit der Erklärung, mit den Ansichten von Guérin in Widerstreit zu sein. Im Betreff des Einzelnen verweise ich auf die Abhandlung.

Eigene Säure aus Gummi und Zucker mit Chlor.

Simonin **) hat gezeigt, dafs das Gummi, indem es durch eine länger fortgesetzte Einwirkung von Chlorgas zerstört wird, sich in eine eigene, nicht krystallisirende Säure verwandelt. Man sättigt die so erhaltene saure Flüssigkeit mit überschüssigem Kalkhydrat, welches die neue Säure niederschlägt. Man wäscht vom Niederschlag das Chlorcalcium, zersetzt das Kalksalz mit Schwefelsäure, und erhält dadurch eine nicht krystallisirbare Säure. In starkem Alkohol ist sie schwerlöslich, in schwächerem löslicher. Mit Kalkerde gibt sie ein lösliches Neutralsalz, welches dem äpfelsauren Kalk sehr ähnlich ist und von überschüssiger Kalkerde gefällt wird. Diese Säure wird von Bleizucker, nicht aber von salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Sie gleicht der Aepfelsäure, ist aber nicht so sauer. Vielleicht ist sie ein Gemenge derselben mit Gummi. Mit Zucker und Chlor soll eine ähnliche Säure erhalten werden.

Gummihaltige Concretion in der Wurzel von Rumex acutus.

Bley ***) hat eine in braunen Klümpchen in der Wurzel von Rumex acutus vorkommende Concretion untersucht. Sie bestand aus 64 p. c. Gummi und 12 p. c. Pflanzenschleim, das übrige war Wasser, Harz und Fett.

*) Journal de Ch. med. VIII. 419.

**) Annales de Ch. et de Ph. L. 319.

***) Trommsdorff's Journ. XXV. 2, 68.

Inulin.

Liebig *) hat einige Thatsachen über das Inulin aus den Georginenwurzeln mitgetheilt, die angeführt zu werden verdienen. Man bereitet daraus das Inulin gerade so wie die Kartoffelstärke. Man zerreibt die Wurzeln zu einem Brei, legt diesen auf ein Haarsieb, und läfst so lange einen dünnen Wasserstrahl darauf fliefsen, als noch das Wasser milchig abläuft. Das Inulin setzt sich als ein blendend weifses Pulver allmälig zu Boden und die Flüssigkeit läfst sich davon abgiefsen. Es wird noch einige Mal mit frisch aufgegossenem Wasser umgerührt und wieder absetzen gelassen, bis das darüber stehende Wasser vollkommen klar ist. Wenn sich das Inulin, wie es zuweilen geschieht, schwer absetzt, so erhitzt man das Wasser mit demselben zum Kochen, wodurch das Pflanzeneiweifs gerinnt, welches man abschäumt. Nach einigen Tagen setzt sich das Inulin wieder ab. Liebig ist der Meinung, das Inulin könnte dem Landmann nützlich werden, da die Georginen gut gedeihen und reiche Ausbeute geben. Mit Hefe soll das Inulin, nach Liebig, unmittelbar in Gährung kommen und einen fuselfreien Branntwein geben.

Oele. Verhalten der fetten und flüchtigen Oele zu Sauerstoffgas.

Th. de Saussure **) hat seine im Jahresbericht 1822, p. 102., angeführten älteren Versuche über das Verhalten der Oele zu Sauerstoffgas erneuert. Er hatte damals gefunden, dafs ein Oel, wenn es Monate lang mit Sauerstoffgas in Berührung gewesen war, ohne von demselben mehr als das 1- bis 2fache Volumen in dieser Zeit absorbirt zu haben, auf einmal das Gas sehr rasch zu absorbiren anfing und selbst das 60fache Volumen davon auf-

*) Archiv der Pharmacie, II. 235.
**) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. 225.

nahm, was alsdann allmälig wieder aufhörte. Er hatte damals nicht bemerkt, dafs sich zugleich noch etwas anderes als Kohlensäuregas bildete. In den nun angestellten Versuchen fand er, dafs sich zugleich Wasserstoffgas entwickelt habe. Die Zeit, in welcher die stärkere Absorption des Oels anfängt, wird nicht von der äufseren Temperatur bestimmt; denn sie findet eben so gut bei +10° als bei +23° statt. Sie tritt nach 5 bis 7 Monate langer Berührung des Gases mit dem Oel ein, und während der vorhergehenden Zeit absorbirt das Oel zuerst nichts, dann immer mehr, jedoch so wenig, dafs es bis zur Maximumzeit höchstens ein gleiches Volumen Sauerstoffgas aufgenommen haben kann, wodurch es alsdann die Veränderung erlitten hat, die seine fernere Vereinigung mit Sauerstoff bestimmt. Während der ungleich lang dauernden stärkeren Absorption saugen ungleiche Oele ungleiche Mengen von Sauerstoff ein. Mandelöl nahm innerhalb 2 Monate täglich sein halbes Volumen auf, Baumöl in einem Monat täglich ein Viertel seines Volumens, Hanföl sein 3faches Vol. in einem Monat, und Nufsöl sein 8faches Vol. in einer Woche. Dieser höchste Zustand von Wirksamkeit dauert ungefähr eine Woche unverändert und nimmt allmälig ab. Die trocknenden Oele sind nach beendigter Absorption farblos, weniger leicht fliefsend und in hohem Grade ranzig. Es ist in der That Schade, dafs de Saussure das so veränderte Product nicht weiter chemisch untersucht hat. Die trocknenden Oele werden gallertartig und geben auf Papier keinen Fettflecken mehr.

Flüchtige Oele verhalten sich in der Hinsicht wie die fetten, dafs sie nach einer gewissen Zeit Sauerstoffgas stärker absorbiren; allein die Menge, die sie dann aufnehmen, variirt sehr. Bei Laven-

delöl dauerte das Maximum der Wirksamkeit eine Woche, und fing schon den dritten Tag, nachdem das Oel mit dem Gas in Berührung gekommen war, an. Es nahm täglich sein 7faches Volumen Sauerstoffgas auf. Beim Citronenöl trat das Maximum erst nach einem Monat ein, dauerte 26 Tage, und das Oel nahm täglich sein doppeltes Volumen Sauerstoffgas auf. Das Maximum des Terpenthinöls kam erst nach 5 Monaten und dauerte einen Monat lang mit täglich einer Absorption von einem gleichen Volumen. Das Petroleum erlitt nach 6 Jahren in Sauerstoffgas eine so geringe Veränderung, dafs sie für nicht betrachtenswerth zu halten ist. Folgende Tabelle zeigt das Einzelne der Resultate.

Fette Oele.

Name des Oels.	Dessen Quantität.		Dauer der Absorption.	Entwickelt hat sich während dieser Zeit		Menge von aufgesogenem Sauerstoffgas in C. C.
	In Cubik-Centimeter.	In Grammen.		Kohlensäuregas in C. C.	Wasserstoffgas in C. C.	
Feinstès Baumöl	3,725	3,43	4 Jahr	81,7	23,2	380
Süfs-Mandelöl .	3,725	3,41	4 Jahr	96,0	20,4	427
Hanföl	3,725	3,47	4 Jahr	90,7	26,4	620
Wallnufsöl	3,725	3,46	11 Monat	77	unbest.	578
		Flüchtige Oele.				
Lavendelöl	3,725	3,26	2 J. 10 Mon.	82,6	6,9	443,5
Citronenöl	3,725	3,19	3 J. 6 Mon.	61,9	10,8	534
Terpenthinöl . .	3,725	3,208	3 J. 6 Mon.	66	20,5	475
Petroleum	2,145	1,62	6 Jahr	1,3	unbest.	9,4

Wirkung von salpetriger

Boudet *) hat die Einwirkung der salpetrigen Säure auf fette Oele untersucht, anfangs zunächst in

---

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 391.

Säure auf fette Oele.

der Absicht, näher auszumitteln, was bei der Poutet'schen Probe der Baumöl-Verfälschung (Jahresbericht 1822, p. 101.) vorgeht. Die Probe besteht darin, dafs das der Verfälschung verdächtige Oel mit einer kaltbereiteten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul vermischt wird, wodurch reines Baumöl nach einer gewissen Zeit erstarrt, ein verfälschtes aber langsamer und weniger vollständig erstarrt. Boudet fand, dafs dieses von einer Portion salpetriger Säure herrühre, die im Salz enthalten ist, und dafs es nicht statt findet, wenn diese entfernt ist, so dafs also das Quecksilbersalz keinen Theil daran hat. Dagegen kann dieselbe Erstarrung von salpetriger Säure hervorgebracht werden, wenn z. B. rauchende Salpetersäure mit ein wenig schwächerer Salpetersäure vermischt, mit einem Oel umgerührt, oder wenn Baumöl über Quecksilber der Einwirkung von Stickoxydgas, zu dem man allmälig das halbe Volumen Sauerstoffgas hinzuläfst, ausgesetzt wird. Die Gase werden absorbirt und das Oel ist nach einiger Zeit erstarrt. Die Erstarrung selbst beruht nicht auf einer Verbindung mit salpetriger Säure, denn man findet den festen Körper nicht damit verbunden, und eben so wenig auf einer durch die salpetrige Säure bewirkten Oxydation, denn schweflige Säure bewirkt ganz dieselbe Veränderung. Auch beruht sie nicht auf der Menge der Säure, denn schon $\frac{1}{100}$ vom Gewicht des Oels rauchender Säure ist hinreichend, diese Veränderung hervorzubringen, die sich nur langsamer einstellt und später beendigt ist, wenn die Quantität der Säure gering war. Mit so viel Säure, dafs das Oel sie zu zersetzen anfängt, wird die Erscheinung ganz verfehlt, wenn nicht die Einwirkung der Säure sogleich durch viel hinzugegossenes Oel gedämpft wird. Gleichwohl

entsteht, mit $\frac{1}{4}$ Procent vom Gewicht der Säure an Oel, keine sichtbare Veränderung; mit $\frac{1}{2}$ Proc. gesteht die Masse nach $7\frac{1}{2}$ Stunden, mit 1 Proc. nach 2 Stunden und 10 Minuten, und mit 3 Proc. nach 1 Stunde und 13 Minuten. Diese Veränderung ist auch von einer Veränderung der Farbe des Oels begleitet; diese ist zufällig, und mit Alkohol läfst sich das Färbende aus der erstarrten Masse ausziehen. Auf Elain übt die salpetrige Säure ganz dieselbe Wirkung wie auf Stearin aus, so dafs von beiden derselbe Körper hervorgebracht wird. Die Oele, mit denen Boudet dieses Erstarrungs-Phänomen erhielt, waren, nach der Ordnung der Schnelligkeit, womit es eintrat, folgende *): Das Oel von Acacia-Nüssen erstarrte in 43 Minuten, Baumöl in 73, Haselnufsöl in 1 Stunde und 43 Min., Bittermandelöl desgl., Ricinusöl in 10 Stunden und 3 Minuten, und Kolsaöl in 40 Stunden. Leinöl, Hanföl, Wallnufsöl, Mohnöl und Buchennufsöl erstarrten nicht. Daraus scheint zu folgen, dafs diese Eigenschaft nicht den trocknenden Oelen angehöre, wovon jedoch das Ricinusöl, wie überhaupt von den Oelen, eine Ausnahme macht.

Die Ursache dieser Erstarrung der Oele ist die Bildung eines eignen Körpers, den Boudet *Elaïdin* nennt, und von dem er annimmt, dafs er in allen derselbe sei (ausgenommen im Ricinusöl, worin er verschieden ist), und dafs er sich durch einen Einflufs der salpetrigen oder schwefligen Säure bilde, der analog mit dem sei, wodurch Stärke von Säuren in Gummi und Zucker verwandelt werden. Die

*) Zur Erstarrung wurden auf 100 Gran Oel 12 Gran einer Salpetersäure angewendet, die 3 Gran wasserfreie salpetrige Salpetersäure enthielt.

nicht trocknenden Oele nehmen durch diese Verwandlung eine gelbe oder grünliche Farbe und den Geruch nach Axungia nitrica an, und setzen auf ihrer Oberfläche eine leichte weifse Efflorescirung ab. Das Ricinusöl erstarrt sehr spät, wird gelblich, halbdurchsichtig, wachsähnlich, und scheint Streifen einer verwirrten Krystallisation zu enthalten; den Körper, der sich im Ricinusöl bildet, nennt Boudet *Palmin.* Durch gröfseren Säure-Zusatz läfst sich die Erstarrung des Ricinusöls nicht beschleunigen, denn setzt man mehr als 5 Proc. hinzu, wobei es nach 7 Stunden erstarrt, so können im Oel leicht solche Veränderungen entstehen, dafs man wenig oder kein Palmin erhält. Mit 33 Proc. Säure erhält man eine schmierige Masse, die sich erhitzt und kein Palmin gibt.

Thierisches Fett erleidet durch salpetrige Säure eine ähnliche Solidification; das Product davon ist aber nicht von Boudet untersucht worden.

Elaïdin. Die näheren Untersuchungen über das Elaïdin hat Boudet nur mit dem aus dem Baumöl dargestellten ausgeführt. Man erhält es am besten auf folgende Art: Man destillirt salpetersaures Bleioxyd in einer Retorte und fängt die so entwickelte Säure in einer Vorlage auf, die eben so viel Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. als das Bleisalz betrug enthält; hierdurch bekommt man aus dem Bleisalz $\frac{1}{3}$ vom Gewicht der Säure salpetrige Säure. Von dieser Säure kann man $\frac{1}{2}$ bis 3 Procent vom Gewicht des Baumöls anwenden und schüttelt damit das Baumöl von Zeit zu Zeit, bis es zu erstarren anfängt, worauf man es in Ruhe läfst. Die erstarrte Masse erhitzt man mit Alkohol von 0,833 so, dafs sie farblos wird; nach Abgiefsung des Alkohols und nach dem Trocknen breitet man sie auf Löschpapier und prefst sie aus, wodurch sich

eine geringe Menge eines liquiden, ölartigen Körpers in das Papier zieht. Dieser liquide Körper, der eben so neu und interessant wie das Elaïdin sein kann, scheint nicht Boudet's Aufmerksamkeit auf sich gezogen zu haben. Die ausgepreſste Masse ist Elaïdin. Es ist weiſs, fettartig, schmilzt bei +36°, röthet nicht Lackmuspapier und ist in Wasser unlöslich; kochender Alkohol von 0,8935 spec. Gew. löst dem Gewicht nach $\frac{1}{2}$ Procent auf, welches beim Erkalten der Flüssigkeit dieselbe trübt, ohne zu krystallisiren. In Aether ist es nach allen Verhältnissen löslich. Bei der trocknen Destillation wird es zersetzt. Nachdem die erste Hälfte übergegangen ist, hat man ein gelbliches Destillat erhalten, welches beim Erkalten butterartig erstarrt und aus Brandölen besteht, die eine krystallisirende Säure enthalten, die auch durch Verseifung des Elaïdins erhalten wird. In der zweiten Hälfte bekommt man ein brauneres Liquidum, welches Benzoësäure enthält (von Boudet Acide sebacique genannt). In der Retorte bleibt sehr wenig Kohle. Das Verhalten des Elaïdins zu concentrirten Säuren ist nicht angegeben. Von Alkalien wird es, vor der Reinigung mit Alkohol, ziegelroth, welche Farbe nur von der Reaction des Alkali's auf den Farbstoff herrührt. Das reine Elaïdin wird nicht davon gefärbt, aber allmälig verseift. 4 Th. Elaïdin mit 1 Th. Kalihydrat oder Natronhydrat und 2 Th. Wasser verseifen sich leicht, unter Bildung von Oelzucker. Das Elaïdin wird dabei in eine eigenthümliche fette Säure, die *Elaïdinsäure,* verwandelt. Die Seife ist, besonders in warmem Wasser, löslich, scheidet sich aber aus der Lösung ab, wenn man diese mit Kochsalz sättigt. Elaïdinsäure.

Die Elaïdinsäure wird erhalten, wenn eine warme Auflösung dieser Seife mit überschüssiger Salzsäure

versetzt wird. Die fette Säure scheidet sich in Gestalt eines Oels ab, welches beim Erkalten zu einer festen, krystallinischen Masse erstarrt. Aus den Destillationsproducten des Elaïdins wird sie erhalten, wenn die zuerst übergegangene Hälfte auf Löschpapier gelegt und das Brandöl ausgepreſst, die Säure in Alkohol aufgelöst und krystallisirt wird. Sie bildet kleine glänzende Schuppen, ähnlich der Borsäure.

Die so erhaltene Säure ist wasserhaltig und enthält 2,56 p. c. Wasser oder 1 Atom, welches nur durch Zusatz einer Basis abscheidbar ist. Sie schmilzt bei +44° und ist dem gröſseren Theile nach unverändert destillirbar. Alkohol von 0,833 und darüber vermischt sich nach allen Verhältnissen damit, so, daſs schon von 1 Th. Alkohol 5 Th. Elaïdinsäure flüssig werden. Eben so verhält sie sich zu Aether. In der Wärme zersetzt sie kohlensaure Salze und verbindet sich mit der Base. Sie enthält keinen Stickstoff. Ihre Sättigungscapacität, aus der Analyse des Silbersalzes bestimmt, ist 2,395, wobei jedoch ein Fehler vorgekommen sein muſs, da der bei derselben Analyse gefundene Wassergehalt um $\frac{1}{4}$ zu niedrig ausgefallen ist. Die elaïdinsauren Alkalien werden erhalten durch Digestion der Säure mit überschüssigem kohlensauren Alkali, Eintrocknen damit und Auskochen des Rückstandes mit Alkohol, aus dessen gesättigter Lösung beim Erkalten das Salz in silberglänzenden Blättchen anschieſst. Auch in kochendem Wasser ist es leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in feinen Nadeln. Enthält die Flüssigkeit sehr wenig, z. B. nur $\frac{1}{1000}$ Salz, so ist sie in der Wärme klar, setzt aber beim Erkalten kleine Schuppen eines dem Margarin ähnlichen sauren Salzes ab. Das *Kali-*, *Natron-* und *Ammoniak-Salz* verhalten sich einander ziemlich gleich.

gleich. Das *Talkerdesalz* scheidet sich schwer aus der Flüssigkeit ab, worin es jedoch nicht löslich zu sein scheint. Es ist selbst in Alkohol schwerlöslich. Das *Bleioxydsalz* ist in Wasser unlöslich, aber in Alkohol etwas löslicher als das vorhergehende. Die Salze mit Quecksilberoxyd und mit Silberoxyd sind unlöslich.

Aus dem Ricinusöl erhält man das Palmin auf dieselbe Art, wie das Elaïdin aus dem Baumöl, nur erfordert die Bereitung längere Zeit. Es besitzt andere Eigenschaften als das Elaïdin. Die Art seiner Reinigung ist nicht angegeben, wenn sie nicht darunter verstanden ist, dafs es sich aus einer gesättigten Auflösung in kochendheifsem Alkohol in opalinischen, nicht im Mindesten krystallinischen Körnern, die sich auspressen lassen, absetzt. Es ist völlig weifs, wachsähnlich, und riecht eigenthümlich. Es schmilzt zwischen +62° und 66°. In Alkohol leichtlöslich; bei +30° nimmt Alkohol von 0,833 sein halbes Gewicht davon auf, kochender Alkohol weit mehr, Aether fast nach allen Verhältnissen. Bei der Destillation gibt es keine Säure von der Beschaffenheit wie die, welche sich durch Verseifung daraus bildet; sondern die erste Hälfte ist ein eignes, bräunliches, flüchtiges Oel, welches etwas nach Palmin riecht. Alsdann bläht sich die Masse in der Retorte auf, und ist dann von gleicher Natur, wie die, welche unter gleichen Umständen von unverändertem Ricinusöl erhalten wird. Beim Umdestilliren mit Wasser gibt das braune Oel dasselbe flüchtige Oel, welches man von Ricinusöl erhält, und auf dem Wasser bleibt ein saures Fett, welches in Alkohol und in verdünntem kaustischen Kali löslich, aber nicht weiter untersucht ist, als dafs es nicht die Säure enthält, die durch Verseifung des Palmins gebildet wird. Palmin.

Mit kaustischem Kali verseift sich das Palmin leicht, und verbreitet dabei stark seinen eigenthümlichen Geruch. Die Seife ist in Alkohol und in Wasser löslich, und kann durch Kochsalz daraus abgeschieden werden. Wird diese Verbindung in kochendem Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt, so erhält man *Palminsäure*, die mit Wasser ausgewaschen und darauf ausgepreſst wird. Durch Auflösung in Alkohol und freiwilliges Verdunsten kann sie krystallisirt erhalten werden. Bisweilen scheidet sich ein Oel ab, welches eine Verbindung der Säure mit Alkohol zu sein scheint und auf der Flüssigkeit schwimmt. Es erstarrt früher oder später zu einer unregelmäſsig krystallisirten Masse, während dagegen ein anderer Theil ganz regelmäſsig aus dem Alkohol krystallisirt. Sie bildet strahlenförmig vereinigte Gruppen von Nadeln. Schmilzt bei +50°. Bei der Destillation wird der gröſsere Theil davon in dasselbe flüchtige Oel verwandelt, welches bei der Destillation des Palmins entsteht, und es geht kaum $\frac{1}{10}$ der Säure unverändert über. Sie löst sich nach allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Alkohol von 0,916 löst bei +50° $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Palminsäure auf. Sie röthet stark Lackmuspapier und zersetzt in der Wärme kohlensaure Alkalien. Die krystallisirte Säure besteht aus 1 Atom Säure und 1 At. Wasser, welches letztere auf 100 Th. Säure 3,875 ausmacht. Die Sättigungscapacität der Säure, bestimmt nach der Analyse des Silbersalzes, ist 3,432. Die neutralen Salze der Palminsäure mit Alkalien werden wie die elaïdinsauren bereitet; sie krystallisiren aber nicht und reagiren alkalisch. Mit Ueberschuſs an Säure erhält man sie aus einer Lösung in Alkohol krystallisirt. Mit Kalkerde, Talkerde, Bleioxyd und Kupferoxyd gibt sie, durch doppelte Zer-

Palminsäure.

setzung, Salze, die mehr oder weniger in kochendem Alkohol löslich sind und aus der Lösung durch freiwillige Verdunstung besser als durch Abkühlen der gesättigten Lösung erhalten werden. Das Talkerdesalz ist in warmem Alkohol leichtlöslich, reagirt alkalisch, und schmilzt unter + 100°. Das Kupferoxydsalz ist grün und wird, wenn es lange mit Alkohol gekocht wird, unter Absetzung von Kupferoxyd zersetzt. Das Silberoxydsalz ist in Alkohol und Wasser unlöslich, wird aber von Ammoniak gelöst.

Saladin *) bemerkt, dafs ranziges Fett eine Säure enthalte, die die Eigenschaft hat, aus einer Lösung von Jodkalium Jod abzuscheiden, und dabei zugleich ein margarinartiges, schimmerndes, gelbliches Salz in feinen Schuppen niederzuschlagen. Diese Beobachtung verdient Aufmerksamkeit. Saladin's Erklärung, dafs das Verhalten von einer höheren Oxydationsstufe der Essigsäure herrühre, verdient keine Beachtung. Ranziges Fett.

Das Oel von Avoira Elais, welches unter dem Namen Palmöl im Handel vorkommt, ist in neuerer Zeit zu harter und weicher Seife angewendet worden, die aber wegen ihrer dunkelgelben und selbst röthlichen Farbe und ihres eigenen Geruchs keinen besonderen Absatz bekam. Zier **), der einige Versuche mit diesem Oel anstellte, hat gefunden, dafs es im geschmolzenen Zustande, nach denselben Principien wie das Rüböl, mit concentrirter Schwefelsäure gereinigt, so wie es auch durch blofse Erhitzung klar und farblos erhalten werden kann. Zier läfst das geschmolzene und geseihte Oel in einem Palmöl.

*) Journ. de Ch. med. VIII. 325.
**) Buchner's Repert. XLIII. 211.

dünnen Strahl über eine etwas geneigte, von unten erhitzte Eisenplatte fliefsen, von der es hierbei klar und farblos abläuft. Er fand, dafs es dabei eine ziemlich hohe Temperatur verträgt, etwas Sauerstoffgas aufsaugt und Dämpfe von einer Säure ausdunstet, die er für eine, durch flüchtiges Oel verunreinigte Essigsäure hält. Bei der Destillation des Palmöls erhält man eine im Brandöl aufgelöste eigene Säure. Dieselbe kann krystallisirt erhalten werden. Ihre Verhältnisse sind noch zu wenig untersucht. Selbst das frische, so wie das gebleichte Oel ist sauer. Diese Säure, die sich durch Alkohol ausziehen läfst, soll nach Zier ebenfalls eine eigne Säure sein, verschieden von der eben erwähnten, die er Palmölsäure nennt, und die sich im Oel wieder sehr bald von Neuem bildet, nachdem man die erste Portion weggenommen hat.

Wachs aus Lärchenschwamm.

Trommsdorff *) hat aus dem Lärchenschwamm ein wachsartiges Fett ausgezogen; er erhielt es, als das Alkoholextract mit Wasser behandelt, und das Ungelöste, was aus diesem Wachs und Harz bestand, mit einer geringeren Menge Alkohols von 83 p. c. ausgekocht wurde, welcher das Harz mit Hinterlassung des Wachses auflöste. Es betrug 7,8 p. c. vom Gewicht des Lärchenschwamms. Es ist ein weifses, leichtes Pulver, ohne Geruch und Geschmack, welches beim Erhitzen nicht vollkommen flüssig wird, sondern eine zähe Masse bildet, die bald zersetzt zu werden anfängt. Es verbrennt mit klarer Flamme, gibt bei der trocknen Destillation kein Ammoniak, ist in Wasser, Alkohol, Aether und fetten und flüchtigen Oelen unlöslich. Von concentrirten Säuren wird es wenig oder nicht verän-

*) Dessen N. Journal, XXV. 1. 193.

dert; von kaustischen Alkalien wird es zu einer bräunlichen, schäumenden Flüssigkeit aufgelöst, aus der es unverändert gefällt wird. Mit kohlensaurem Alkali kann es, ungefähr wie Wachs, zu einer schleimigen Masse verbunden werden.

Cerin, Ceraïn und Myricin.

Ettling *) hat das Cerin und Myricin aus Bienenwachs analysirt. Das Cerin wurde aus dem Wachs mit Alkohol ausgezogen. Es war krystallinisch, farblos und wurde so lange geschmolzen erhalten, dafs alles Wasser davon abdunsten konnte. Es gab 78,8624 Kohlenstoff, 13,4887 Wasserstoff und 7,6470 Sauerstoff. Aus dem Cerin wurde alsdann Ceraïn bereitet, indem ersteres verseift, die Masse eingetrocknet, gepulvert, das margarinsaure Salz mit kaltem Alkohol ausgezogen, und darauf der Rückstand zuerst mit Wasser, alsdann mit Salzsäure und Wasser ausgekocht, getrocknet, in kochendem Alkohol gelöst, und beim Erkalten krystallisiren gelassen wurde. Die Krystalle wurden im Sandbade geschmolzen, um sie von Feuchtigkeit zu befreien. Zwei Analysen gaben:

Kohlenstoff	80,44	79,50
Wasserstoff	13,75	13,89
Sauerstoff	5,81	6,61.

Das Myricin, oder der in Alkohol von 0,833 unlösliche Theil des Wachses, wurde in kochendem wasserfreien Alkohol aufgelöst; nachdem es sich daraus beim Erkalten abgesetzt hatte, wurde es ausgeprefst, geschmolzen und analysirt. Sein Erstarrungspunkt war +58°. In zwei Analysen gab es:

Kohlenstoff	81,15	80,01
Wasserstoff	13,75	13,85
Sauerstoff	5,10	6,14.

*) Annalen der Pharmacie, II. 265.

Dieses Resultat ist dem vorhergehenden sehr ähnlich. Die Mittelzahl dieser Analysen stimmt mit der Formel $C^{18}H^{38}O^{7}$ folgendermaafsen überein:

	Mittelzahl.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . .	80,275	18	80,328
Wasserstoff . . .	13,809	38	13,843
Sauerstoff . . .	5,916	7	5,829.

Diese Körper scheinen demnach isomerisch zu sein, und vielleicht besteht einer von ihnen, oder auch beide, aus $C^{18}H^{36}O^{6} + \dot{H}$.

Flüchtige Oele, Kupfergehalt darin.

Böhm *) hat eine interessante Beobachtung bei einem kupferhaltigen Oel von Pfeffermünze gemacht. Es wurde, in Folge von Unreinheit des Kühlapparats, durch aufgelöstes Kupferoxyd smaragdgrün erhalten. In einer verkorkten Flasche wurde diese Farbe nach einiger Zeit olivengrün, und nach einigen Monaten war diese Farbe wieder verschwunden und das Oel blafsgelb. Es hatte nun einen gelben, pulverförmigen Niederschlag abgesetzt, der Kupferoxydul enthielt. Als das Oel wieder dem Einflufs der Luft ausgesetzt wurde, färbte es sich von Neuem, zuerst olivengrün, alsdann smaragdgrün, welche Farbe in einer verschlossenen Flasche nach einiger Zeit wieder verschwand. Diefs beweist, dafs nicht allein Kupferoxyd, sondern auch Kupferoxydul von flüchtigen Oelen aufgelöst gehalten werden könne, und dafs sich diese Lösung von Neuem in der Luft oxydirt, und diese wiederum vom Oel zu Oxydul reducirt werden kann.

Cubebenöl.

Müller **) erhielt bei der Destillation des flüchtigen Oels aus Cubeben ein Stearopten, welches sich nach Kurzem in Krystallen daraus absetzte. Es

*) Buchner's Repert. XXXIX. 264.
**) Annalen der Pharm. II. 90.

war in Alkohol löslich und krystallisirte daraus in geschobenen 4seitigen Tafeln von $\frac{1}{4}$ Zoll Länge, die nach Cubebenöl rochen, sich leicht sublimirten, in siedendem Wasser schmolzen, ohne aufgelöst zu werden, von Aether, Terpenthinöl und fetten Oelen, besonders in der Wärme, leicht aufgelöst wurden, und sich in der Kälte mit concentrirter Essigsäure zu einem öligen Liquidum verbanden, woraus sie durch Sättigung der Säure mit Alkali wieder erhalten wurden. Von kaustischem Alkali wurden sie im Kochen etwas aufgelöst, und krystallisirten daraus beim Erkalten.

Campher u. Stearopten der sauerstofffreien Oele.

Unsere Kenntnisse von den sauerstofffreien flüchtigen Oelen, von mehreren starren flüchtigen Oelen und vom Campher hat Dumas unter richtigere theoretische Gesichtspunkte zu fassen gesucht *). Er bemüht sich zu zeigen, dafs die in Frankreich am allgemeinsten vorkommende Art von Terpenthinöl, die aus Terpenthin von Pinus Picea und Maritima abstammen soll, keinen Sauerstoff enthalte, wie aus Oppermann's Analyse (Jahresb. 1833, p. 292.) hervorgehen würde; von der er anzunehmen scheint, dafs sie vielleicht mit einer anderen Terpenthinölart angestellt sei. Er fand es aus 88,4 Kohlenstoff und 11,6 Wasserstoff zusammengesetzt, was $C^{10}H^{16}$ ist. Diefs sucht er ferner dadurch zu beweisen, dafs er das spec. Gew. des Terpenthinölgases bestimmt und zu 4,764 gefunden hat; denn er findet auf der anderen Seite, dafs 10 Volumina Kohlenstoff und 8 Vol. Wasserstoff, zu 1 Vol. condensirt, 4,763 wiegen. (In dieser Berechnung ist das Kohlenstoffvolumen so angenommen, dafs 1 Volumen Kohlensäuregas 1 Vol. Kohlenstoff enthält. Gewöhnlich

Terpenthinöl, Zusammensetzung.

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 225.

wird es für $\frac{1}{2}$ Vol. angenommen.) Ferner hat er die Zusammensetzung des Citronenöls analysirt, worin er ebenfalls 88,45 Kohlenstoff und 11,46 Wasserstoff fand, $= C^{10}H^{16}$, welches demnach völlig dieselbe Zusammensetzung wie das Terpenthinöl hätte. Weiter erinnert Dumas, dafs der ölartige Körper, von dem Oppermann gezeigt hat, dafs er sich aus dem mit Salzsäure gebildeten sogenannten künstlichen Campher durch Basen abscheiden lasse, nach Oppermann's Analyse ebenfalls aus 88,47 Kohlenstoff und 11,5 Wasserstoff oder $C^{10}H^{16}$ bestehe. Oppermann gibt wirklich dieses Verhältnifs an, berechnet es aber zu $C^{12}H^{9}$, aus dem Grunde, dafs nur dieses, aus einer solchen Zusammensetzung folgende Atomgewicht mit der bei der Analyse in der Verbindung gefundenen Menge Chlors vereinbar sei. Diese Differenz zwischen der Zusammensetzung der Chlorverbindung und dem Resultat von der Verbrennung des ölartigen Körpers hätte ins Reine gebracht zu werden verdient. Dumas nimmt den Verbrennungsversuch für den richtigeren an. Diese Verbindung, $C^{10}H^{16}$, nennt derselbe Camphogen, und er sucht zu beweisen, dafs 1 At. davon mit 1 At. Sauerstoff den gewöhnlichen Campher, und mit 1 Doppelatom Chlorwasserstoffsäure den mit Terpenthinöl und Salzsäure hervorgebrachten künstlichen Campher bilde. — Darauf kommt er zur Analyse des künstlichen Camphers, wodurch dieses Verhältnifs erwiesen werden soll; diese gab nach 4 Analysen die Formel $C^{10}H^{16}O$.

Citronenöl, Zusammensetzung.

Camphogen u. Campher.

	Gefunden.				Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	78,51	80,10	78,51	79,50	10	79,28
Wasserstoff	10,35	10,52	10,12	10,46	16	10,35
Sauerstoff	11,14	9,38	11,37	10,04	1	10,37.

Eine Analyse des aus Lavendelöl krystallisirenden Körpers gab so gut wie absolut dieselben Zahlen, wie die aus der Formel berechneten. — Ferner analysirte Dumas das aus Pfeffermünzöl krystallisirende Stearopten, und fand es aus $C^{10}H^{20}O$ zusammengesetzt. Campher aus Lavendelöl. Stearopten aus Pfeffermünzöl.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	77,61	10	77,3
Wasserstoff	13,09	20	12,6
Sauerstoff	9,3	1	10,1.

Demzufolge also der Pfeffermünzcampher, wenn er so genannt werden darf, 2 Atome Wasserstoff mehr als gewöhnlicher Campher enthält.

Auch das Anis-Stearopten wurde analysirt; es bestand aus $C^{10}H^{12}O$. Anis-Stearopten.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	81,35	10	81,40
Wasserstoff	8,26	12	7,98
Sauerstoff	10,39	1	10,62;

also ein sogenannter Campher, der 4 Atome Wasserstoff weniger als der gewöhnliche enthält.

Diese Zusammenstellungen sind ohne allen Zweifel von grofsem Interesse, sie sind selbst sehr verleitend, aber je mehr sie diefs sind, um so nothwendiger wird es, sich dadurch nicht eher für überzeugt zu halten, als bis sie auf eine Weise bestätigt sind, die keine Zweifel mehr läfst. Gegenwärtig noch ist der Unterschied zwischen Dumas's und Liebig's *) Analysen vom Campher, zusammengelegt mit den bis zu $1\frac{1}{2}$ Procent gehenden Differenzen im Kohlenstoff- und Sauerstoff-Gehalt, in den von Dumas selbst angeführten vier Analysen, ein Beweis, dafs die Analyse des Camphers noch nicht bis zu dem Grad von

*) Jahresb. 1832, pag. 261.

Sicherheit gebracht ist, welcher zur Entscheidung der Frage erforderlich wäre. Liebig's Analyse der Camphersäure nähert sich sehr einer Verbindung von 1 At. Camphogen mit 5 At. Sauerstoff. Es fehlt darin bloſs 1 Atom Wasserstoff. Oppermann's Untersuchung über die Zusammensetzung des künstlichen Camphers betreffend, so ist dabei ein besonderes Gewicht auf die Bestimmung des Chlorgehalts darin zu legen. Wie die Resultate bis jetzt ausfielen, sind sie nicht besonders günstig für Dumas's Annahme. Dagegen stimmen sie wohl mit der Idee überein, daſs derselbe Körper, der nach Liebig's Analyse mit 1 Atom Sauerstoff verbunden im Campher enthalten ist, sich mit einem Doppelatom Chlorwasserstoff im künstlichen Campher verbunden findet. Wollte man dieſs mit reinem Aether und mit wasserstoffsäurehaltigem Aether in Analogie bringen, so ergäbe sich hier die Abweichung, daſs es beim Aether nicht Sauerstoff, sondern Wasser ist, was die Wasserstoffsäure vertritt, so daſs also im künstlichen Campher ein Doppelatom Wasserstoff zu viel enthalten ist, um dieser Vergleichung entsprechen zu können. Ich brauche nicht daran zu erinnern, wie leicht interessante theoretische Ansichten die Resultate von Versuchen determiniren mit ersteren übereinzustimmen, und brauche nicht an die Nothwendigkeit zu erinnern, daſs dasselbe von jedem Anderen, der die Analyse mit gehöriger Geschicklichkeit anstellt, erhalten werden muſs, bevor man die Theorie für richtig halten kann. Dumas gibt an, daſs er seine Eleven, Jaquelin und Laurent, beide unbekannt mit seinen eignen Resultaten, seine Analysen vom Campher habe wiederholen lassen, und daſs ihre Resultate mit den seinigen übereingestimmt haben. Ich lasse den Werth der Analysen dieser

jungen Chemiker dahingestellt sein; wenn aber die Resultate des Meisters selbst unter sich nicht hinlänglich übereinstimmend waren, so kann die Bestätigung Jener es nicht mehr sein, und der Gegenstand muſs vorläufig als unentschieden betrachtet werden.

Vermehrte Löslichkeit des Camphers in Wasser durch Basen.

Man hat angegeben, daſs, wenn man Wasser mit Campher und kaustischer oder kohlensaurer Kalkerde oder kohlensaurer Talkerde zusammenreibe, ersteres 3 bis 4 Mal mehr Campher auflöse, als es allein aufzulösen vermag *).

Jalappeharz mit Lärchenschwammharz verfälscht.

Trommsdorff **) hat gezeigt, daſs das Jalappeharz zuweilen mit einem aus dem Lärchenschwamm ausgezogenen Harz verfälscht werde. Am Ansehen ist diese Verfälschung nicht zu entdecken, aber mit Terpenthinöl läſst sich das Lärchenschwammharz ausziehen, selbst wenn das Jalappeharz nicht mehr als 10 Procent davon enthält. Das Lärchenschwammharz gehört zu den elektronegativeren, und seine Lösung in Alkohol röthet das Lackmuspapier. Trommsdorff macht auf dieses Harz, als auf ein leicht abführendes Mittel, aufmerksam.

Meccabalsam.

Bonastre ***) hat frischen Meccabalsam und einen anderen Balsam untersucht, von dem er vermuthet, daſs er ursprünglich Meccabalsam gewesen sei, und der von dem bekannten Alterthumsforscher Champollion d. j. aus Aegypten mitgebracht worden war. Im frischen Balsam fand er 10 Procent flüchtiges Oel, farblos und klar, von einem angenehmen, aber etwas terpenthinartigen Geruch, von scharfem, kühlendem, nicht im Geringsten bitteren Geschmack, 0,876 spec. Gewicht, löslich in 12 Th.

---

*) Journal de Pharm. XVIII. 467.

**) Trommsdorff's Journal, XXV. 2. 193.

***) Journ. de Pharm. XVIII. 94 u. 333.

kaltem Alkohol, nicht bei —12° erstarrend, mit Schwefelsäure rothwerdend, mit Alkalien nicht verbindbar; ferner 4 Proc. eines in Akohol und Wasser löslichen, braunen Extracts von besonderer Bitterkeit, 70 p. c. eines in Alkohol löslichen sauren Harzes, welches nicht hart erhalten werden konnte, sondern klebrig blieb, 12 p. c. eines weiſsgrauen, steifen Harzes, welches in der Wärme erweicht und nicht hart und pulverförmig zu erhalten ist, nicht löslich in kaltem, wenig in kochendem Alkohol, aber leicht löslich in Aether; 3 p. c. eines unbestimmten sauren Körpers, und 1 p. c. fremder Einmengung. — Für den Fall man den Verdacht hat, für Meccabalsam Canadischen Balsam bekommen zu haben, gibt Bonastre den Unterschied an, daſs das nach der Abdestillirung des Oels vom Canadischen Balsam zurückbleibende Harz trocken und pulverförmig erhalten werden kann, und zwar sowohl der in kaltem Alkohol lösliche, als der darin weniger lösliche Theil, was mit dem Meccabalsam nicht der Fall ist. Der aus Aegypten mitgebrachte antike Balsam war in einer thönernen enghalsigen Flasche von gewöhnlicher, antik-ägyptischer Töpferwaare enthalten, die mit einem aus feinem Leinen dicht zusammengewundenen, und auſserdem mit einem blaurandigen Zeug überbundenen Pfropf verschlossen war. Der Balsam war zu consistent, um ausflieſsen zu können, was erst beim Erwärmen bis zu +25 bis 30° erfolgte. Er war braun, klar und enthielt weiſse krystallinische Körnchen. Er roch in der Wärme angenehm, kalt war er geruchlos; bei der Destillation gab er kein flüchtiges Oel, und enthielt ziemlich viel freie Essigsäure. Das Harz darin war weich, und hinterlieſs mit kaltem Alkohol viel weniger ungelöst, als der frische Balsam. Der weiſse krystallinische Körper

zeigte in seinem Verhalten viele Aehnlichkeit mit dem krystallinischen, harzartigen Körper, welcher sich in den Harzen des Genus Amyris findet.

Nees v. Esenbeck *) hat gezeigt, dafs die im vorigen Jahresbericht, p. 250., erwähnte krystallinische Substanz im Catechu, am meisten in dem sogenannten Gambir-Catechu, dem zunächst in dem Bengalischen, und am wenigsten oder wenig in dem von Bombay enthalten ist. Er vermuthet dessen ungeachtet, dafs keine dieser Catechuarten von Areca Catechu, sondern dafs alle drei, nach verschiedenen Bereitungsmethoden, von Nauclea Gambir erhalten werden. Die Darstellungsart des krystallinischen Körpers besteht darin, dafs man das Catechu mit Aether auszieht, diesen abdestillirt, und den Rückstand, der schuppige Krystalle enthält, mit kaltem Wasser behandelt, worin diese schwerlöslich sind; nachdem man sie mit kaltem Wasser abgespült hat, löst man sie in wenigem heifsen Wasser auf und läfst sie krystallisiren. Es sind kleine, nadelförmige, verwebte Krystalle von weifser Farbe mit einem Stich ins Rothe, was sich nicht durch Blutkohle entfernen läfst. Sie schmecken zusammenziehend, röthen Lackmus, schmelzen wie Harz, und geben bei der trocknen Destillation keine Spur von Ammoniak. In kaltem Wasser wenig, leicht in warmem löslich, welche Auflösung an der Luft gelb wird. In Alkohol, sowohl reinem als wäfsrigem, leichtlöslich, welche Auflösung sogleich gelb wird. Ferner löslich in Essigsäure, Ammoniak und kohlensaurem Kali. Die beiden letzteren Auflösungen werden bald rothbraun. Diese Substanz fällt schwach die Leimauflösung, färbt aufgelöste Eisensalze grün, wobei sie die oxydhal- Catechu.

*) Buchner's Repert. XLIII. 337.

tigen fällt, nicht aber die oxydulhaltigen; sie fällt ferner eine Lösung von Bleizucker, reducirt aufgelöste Silbersalze und fällt die Goldauflösung rothbraun. Es ist nicht angegeben, wie sie sich zu verdünnten Säuren verhält, ob sie beim Verbrennen Asche hinterläſst u. dergl. m., was für die richtige Kenntniſs dieser Substanz von Wichtigkeit wäre. Nees v. Esenbeck schlägt dafür den Namen *Katekin* oder *Nauclein* vor.

Cautschuck. Lüdersdorff *) hat recht wichtige Angaben über die Behandlung des Cautschucks zu technischen Zwecken mitgetheilt; ich werde hier davon das Einzelne mittheilen, was zur wissenschaftlichen Kenntniſs dieser Substanz gehört. — Lüdersdorff geht von der Ansicht im Allgemeinen aus, daſs das Cautschuck in den Flüssigkeiten, womit man es gewöhnlich behandelt, nicht auflöslich sei, sondern daſs es darin nur aufquelle, ganz so wie Traganthschleim in Wasser; als Beweis dafür gibt er an, daſs, wenn man Cautschuck in alkoholfreiem Aether habe aufquellen lassen, bis man das Ganze zu einer liquiden Masse umschütteln kann, und man diese dann auf einen porösen Körper, Thon, Löschpapier oder dergl. lege, so werde der Aether eingesogen und das Cautschuck bleibe consistenter zurück. Allein wenn auch diese Ansicht im Ganzen richtig ist, so stimmt es doch nicht mit dem Verhalten überein, daſs das, was eingesogen wird, reiner Aether ist, sondern es ist dieſs eine sehr dünne Auflösung von Cautschuck in Aether. Nach Behandlung des Cautschucks mit vielem Aether kann man eine filtrirte Auflösung bekommen, die nach dem Abdampfen eine Cautschuckhaut zurückläſst. Ferner bemerkt er, daſs man zur Auflösung

*) Pharm. Centralblatt, III. 672.

des Cautschucks zu technischem Zweck sehr wohl flüchtige Oele anwenden könne, dafs dieselben aber frisch rectificirt und vollkommen frei von aufgelöstem Harz sein müssen, da dieses es gerade sei, was zur Zerstörung der elastischen Eigenschaft des aufgelösten Cautschucks beitrage. Gleichwohl fand er, als Cautschuck in von Harz befreiten flüchtigen Oelen aufgelöst wurde, dafs, nachdem das Oel abgedunstet war und einen elastischen Ueberzug von richtig beschaffenem Cautschuck hinterlassen hatte, dieser bald anfing zu erweichen, vom Finger Eindrücke anzunehmen, und zuletzt klebrig, halbflüssig, zähe und spröde zu werden. Diesem kann, nach seinen Versuchen, vollkommen dadurch vorgebeugt werden, dafs 100 Th. Oel, namentlich ein frisch rectificirtes Terpenthinöl, und 3 Th. gepulverter Schwefel unter beständigem Umrühren in einer Retorte so lange bis zu + 112° erhitzt werden, bis aller Schwefel aufgelöst ist, das man alsdann 5 Minuten lang sieden und darauf erkalten läfst, wobei ein Theil des aufgelösten Schwefels wieder herauskrystallisirt. Das Terpenthinöl kann man auch dadurch vom Harz reinigen, dafs man es, vor der Auflösung des Schwefels, mit 75 procentigem Alkohol schüttelt. In dem klaren, gelben, schwefelhaltigen Oel wird nun zerschnittenes Cautschuck aufgelöst, entweder von solchen Scheiben, die im Handel Gummispeck heifsen und welches am tauglichsten ist, oder auch von Flaschen, nur müssen die ungleichen Arten nicht zusammengenommen werden. Die Verhältnisse sind, nach ungleichem Bedarf, auf 1 Th. Cautschuck, 2, 3 bis 10 Th. flüchtiges Oel; das letztere, wenn die Lösung mit dem Pinsel aufgestrichen werden soll. Man läfst das Cautschuck bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen aufschwellen, bis es alles Oel ein-

gesogen hat, und zerarbeitet dann die Masse durch Reiben, bis sie vollkommen homogen geworden ist. Bei der Anwendung kann sie durch Einreibung von pulverförmigen Farben gefärbt werden. In Betreff der technischen Details verweise ich auf die Abhandlung.

Lactucarium. Buchner *) hat das Lactucarium von Lactuca virosa untersucht und einen daraus gezogenen bitteren Bestandtheil beschrieben, der den wirksamen Stoff darin auszumachen scheint, und den er Lactucin nennt. Um ihn zu erhalten, wird das Lactucarium mit Wasser ausgezogen und der in Alkohol lösliche Theil des Wasser-Extracts mit Barytwasser versetzt, um überschüssige Säure wegzunehmen und es alkalisch zu machen, darauf eingetrocknet und mit Aether behandelt, welcher das Lactucin auszieht. Nach dem Abdampfen bleibt es als eine saffrangelbe, geruchlose, aber intensiv bitter schmeckende Masse von körniger, nicht krystallinischer Beschaffenheit zurück. In der Wärme wird es zersetzt, noch ehe es zu schmelzen anfängt, und riecht dann empireumatisch balsamisch. In Alkohol ist es sehr löslich und mit gelber Farbe; Aether löst nicht ganz so viel davon, und kaltes Wasser nur eine geringe Menge. In verdünnten Säuren, selbst Essigsäure, löst es sich nicht ganz so leicht, wie in Alkohol, und in kaustischem Ammoniak nicht viel mehr als in Wasser. Mit Eisen- und Quecksilber-Salzen gibt es keine bemerkenswerthe Reactionen, aber von Gerbstoff wird es gefällt. Im Uebrigen fand Buchner, dafs der Milchsaft von Lactuca virosa nach dem Eintrocknen in warmer Luft 0,555 Lactucarium hinterläfst; dieses enthält $18\frac{2}{3}$ p. c. Lactucin,

*) Dessen Repertor. XLIII. 12.

tucin, nebst Harz, Wachs, Gummi und einer stickhaltigen, (zymomartigen) Substanz; — kein Cautschuck. Dem Wasser, womit es destillirt wird, ertheilt es einen eignen Geruch.

Leroy *) macht auf zwei Sorten Lactucarium, die in Frankreich im Handel vorkommen, aufmerksam. Die eine wird von Lactuca sativa erhalten, wenn sie noch nicht zum Blühen gekommen ist, und soll hauptsächlich Cautschuck oder eine cautschuckähnliche Substanz enthalten. Die andere Art wird aus den Blüthenstengeln erhalten, enthält wenig von jener Substanz, und wird für die eigentlich als Arzneimittel anwendbare Art betrachtet.

Aqua destillata Lactucae. In der französischen Pharmacie wird ein über die frischen Stengel von Lactuca sativa destillirtes Wasser angewendet **). Man nimmt 1 Th. blätterfreie, frische Stengel und 2 Th. Wasser, und destillirt 1 Th. davon ab. Dieses Wasser hat einen stark narkotischen Geruch, der aber nach einigen Monaten verschwindet. Da der Lattich, so viel man bis jetzt weiſs, kein flüchtiges Oel enthält, so wäre es von Interesse, den in diesem Wasser enthaltenen Körper concentriren und näher studiren zu können. Diese Substanz scheint bedeutende chemische Verwandtschaften auszuüben. Wenn man, nach Mouchon's ***) Angabe, 1 Th. Opium mit 4 Th. Wasser auszieht, und zu der so erhaltenen Lösung 25 Th. Lactucawasser setzt, so werden aus ersterer ungefähr 0,4 vom Gewicht des angewandten Opiums an Stoffen gefällt, die für nicht wirksame Bestandtheile des Opiums gehalten werden. In der Lösung bleibt

*) Journ. de Ch. med. VIII. 242.
**) Journ. de Pharm. XVIII. 699.
***) A. a. O. pag. 72.

der Morphingehalt, und nach dem Filtriren dampft man sie zu einer Art gereinigten Opiumextracts ab. Dieses Verhalten verdient untersucht zu werden.

Mekonin. Noch ein anderer Stoff ist im Opium entdeckt worden. Er ist nicht basisch, aber krystallisirbar, und hat den Namen Mekonin erhalten. Er ist zuerst von Dublanc d. j. *) beobachtet worden, der jedoch eigentlich ein Gemenge von Narcéin und Mekonin, das er nicht scheiden konnte, erhalten zu haben scheint, denn seine Beschreibung des von ihm gefundenen Stoffs ist auf beide etwas passend, aber nicht auf beide einzeln. Couërbe **) schied den neuen Stoff richtig ab, beschrieb seine Eigenschaften und gab den Namen. Ich übergehe den von ihm angegebenen, umständlichen und verwickelten Darstellungsprozefs, und führe hier die von Pelletier in seiner weiter unten anzugebenden Abhandlung über die Analyse des Opiums angegebene Methode an. Das Mekonin wird bei dem Prozefs erhalten, dessen ich bei der Bereitung des Narcéins erwähnte, theils aus der krystallisirten Masse, die während der Abkühlung der in der Wärme mit Ammoniak gefällten Opium-Infusion anschiefst, unter welchen Krystallen sich etwas Mekonin befindet, theils und vornehmlich aus der abgetropften und von den Narcéinkrystallen ausgeprefsten Mutterlauge. Sie wird etwas weiter eingedampft und dann mit alkoholfreiem Aether behandelt, welcher Mekonin, etwas Narcotin und einen ölartigen Körper auszieht. Beim Verdunsten des Aethers bleiben diese Stoffe zurück. Mit kochendem Wasser wird das Mekonin ausgezogen, und Narcotin und der fette Körper bleiben zurück. Aus

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. 17.

**) A. a. O. pag. 44. und LI. 337.

der wäfsrigen Lösung wird das Mekonin krystallisirt, und durch wiederholtes Auflösen in kochendheifsem Wasser und Krystallisiren wird es farblos erhalten. — Das Mekonin hat folgende Eigenschaften: Es krystallisirt in feinen, farblosen, sechsseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung; es ist geruchlos, und zeigt anfangs keinen, hintennach aber einen scharfen Geschmack. Es schmilzt bei +90°, läfst sich aber bis zu +75° abkühlen, ehe es erstarrt, worauf es wie ein starres Fett aussieht. Bei +155° destillirt es unverändert über. Es wird von 18,56 Th. kochenden Wassers aufgelöst und krystallisirt beim Erkalten der Lösung so, dafs die übrigbleibende Flüssigkeit nur 1 Th. Mekonin auf 265 Th. Lösung enthält. In kochendem Wasser schmilzt es, ehe es sich auflöst, zu öligen Tropfen. Es wird von Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen aufgelöst, und setzt sich aus allen krystallisirt ab. Von Salzsäure und Essigsäure wird das Mekonin ohne Zersetzung aufgelöst. Von Schwefelsäure und Salpetersäure wird es auf eine merkwürdige Weise zersetzt. Eben so von Chlor. Von kaustischem Kali und Natron wird es mehr als von Wasser aufgelöst, und daraus durch Säuren gefällt. Ammoniak scheint nicht darauf zu wirken. Wird es in einer kochendheifsen Lösung von basischem essigsauren Bleioxyd aufgelöst, so krystallisirt beim Erkalten eine Verbindung von Mekonin mit Bleioxyd, die Couërbe nicht von gleicher Zusammmensetzung erhielt. Bei einem Versuch enthielt die Verbindung 39 p. c. Bleioxyd, und bei einem anderen kaum 8 p. c. Nach einer Mittelzahl von 4 nahe übereinkommenden Analysen wurde das Mekonin zusammengesetzt gefunden aus:

	Mittelzahl der Analysen.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	60,247	9	60,234
Wasserstoff .	4,756	9	4,742
Sauerstoff . .	34,997	4	35,023.

Schwefelsäure verhält sich folgendermaafsen zu Mekonin: Mit ihrem halben Gewicht Wasser verdünnt, löst sie das Mekonin ohne Farbe auf, wird aber die Lösung verdunstet, so sieht man bei einer gewissen Concentration grüne Streifen sich darin bilden, und zuletzt wird die Flüssigkeit grasgrün. Sie enthält nun kein Mekonin mehr, sondern einen anderen, auf dessen Kosten gebildeten Stoff. Wird die Flüssigkeit mit Alkohol verdünnt, so wird sie rosenroth, aber nach Abdunstung des Alkohols wieder grün. Wird sie mit Wasser vermischt, so wird der aufgelöste Stoff in braunen Flocken gefällt, und die filtrirte Flüssigkeit ist rosenroth. Beim Abdampfen wird sie wieder grün, und mit Wasser schlägt sich mehr braune Substanz nieder. Dagegen fällt Ammoniak nichts aus der rothen Flüssigkeit, deren Farbe dadurch erhöht wird. Die niedergeschlagene braune Substanz ist in Schwefelsäure mit grüner, und in Alkohol und Aether mit dunkler Rosafarbe löslich. Aus der Alkohollösung wird sie von Zinn-, Blei- und Thonerdesalzen als Lackfarbe niedergeschlagen.

Salpetersäure verändert das Mekonin sogleich, indem sie es zu einem gelben Liquidum auflöst, welches durch Wasser gefällt wird. Wird die Lösung im Wasserbade zur Trockne verdunstet, so erhält man eine zuletzt geschmolzene Masse, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Diese wird von kochendem Wasser gelöst und krystallisirt daraus beim Erkalten in gelben, regelmäfsigen Krystallen. Auch von Aether und Alkohol wird sie gelöst, aus deren

gesättigten warmen Auflösungen sie sich in Krystallen absetzt. Aether benimmt ihr die gelbe Farbe in dem Grade, dafs einige Tropfen davon die Alkohollösung bleichen und man daraus dann farblose Krystalle erhält. Sie bildet lange, 4seitige Prismen mit quadratischer Basis, und krystallisirt am regelmäfsigsten aus Alkohol. Bei + 150° schmilzt sie, und bei + 190° sublimirt sie sich theilweise unverändert, und theilweise zersetzt sie sich mit dem Geruch nach Blausäure. So viel sich aus dem angeführten Versuch beurtheilen läfst, ist dieser Körper einer von den sauren salpetersäurehaltigen Verbindungen, wozu die Indigsäure, Welters Bitter u. a. gehören. Von warmen Säuren wird er aufgelöst und krystallisirt daraus beim Erkalten. Mit den Alkalien verbindet er sich zu leichtlöslichen Salzen von gelbrother Farbe; von Säuren wird er daraus unverändert niedergeschlagen. Dieser saure Körper fällt die Eisensalze mit rothgelber, und die Kupfersalze mit grüner Farbe. Er besteht, nach einem einzigen Verbrennungsversuch, aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	49,76	18	49,63
Wasserstoff	4,78	21	4,72
Stickstoff	9,50	3	9,57
Sauerstoff	35,96	10	36,26.

Aber der Analytiker hegt selbst den Verdacht, dafs diese Analyse nicht correct genug sei.

Chlor, wenn man es bis zur vollen Sättigung durch geschmolzenes Mekonin leitet, färbt dasselbe zuletzt blutroth und erhöht seinen Schmelzpunkt. Ob sich dabei Salzsäure bilde und weggehe, ist nicht angegeben. Nach dem Erkalten erstarrt die Masse krystallinisch und mit gelbrother Farbe. Das Mekonin hat dabei um $\frac{1}{3}$ an Gewicht zugenommen. Der

neue Körper wird fast nicht von kochendem Wasser, wenig von Aether und nur langsam von kochendem Alkohol von 0,833 gelöst. Die Lösung krystallisirt nicht beim Erkalten, sondern erst beim freiwilligen Verdunsten, wobei sie in einer gelben Mutterlauge, die sauer ist und den gröfsten Theil des aufgenommenen Chlors enthält, krystallinische Körner absetzt, von denen erstere abgeschieden werden kann. Diese Krystallkörner sind farblos, schmelzen bei +125°, verflüchtigen sich bei +190—192°, riechen dabei wie Jasmin, und lassen sich in gelben, beim Erkalten krystallisirenden Oeltropfen überdestilliren, wobei jedoch ein Theil zersetzt wird. Diese Substanz enthält 5,43 p. c. Chlor. Wird sie in schwachem Alkohol gelöst und mit Silberoxyd behandelt, so erhält man Chlorsilber, und aus der filtrirten Flüssigkeit krystallisirt beim Verdunsten eine Säure in perlmutterglänzenden Schuppen, die in Aether löslich ist, und daraus wieder in kurzen, 4seitigen Prismen krystallisirt. Sie schmilzt bei +160°, und verflüchtigt sich bei +165°. Auf Lackmus reagirt sie sauer, in kochendem Wasser ist sie löslich, und krystallisirt daraus beim Erkalten in langen, 4seitigen Nadeln; auch löslich in kochendem Alkohol. Sie fällt Bleisalze, nicht aber Silbersalze, und eben so wenig die Salze von Kalk, Eisen, Kupfer und Quecksilber. Couërbe, der findet, dafs sie keine Benzoësäure sein könne, glaubt sie für eine neue Säure halten zu müssen, und nennt sie Acide mechloïque. — Diese Umstände, wiewohl im Allgemeinen allzu flüchtig und oberflächlich untersucht, zeigen doch, dafs das Mekonin ein sehr interessanter Körper ist. Leider ist es nur in sehr geringer Menge im Opium enthalten. Aus dem Opium von Smyrna, welches am meisten davon enthält, bekommt

man dennoch nicht mehr als ½ Gramm vom Kilogramm.

Pelletier *) hat eine neue Analyse des Opiums mitgetheilt. Er entdeckte dabei den bereits oben unter dem Namen Narcéin angeführten neuen Bestandtheil darin, und machte nähere Bestimmungen über die Natur und Zusammensetzung mehrerer, zuvor unbekannt gewesener Bestandtheile. Seine Analyse geschah mit Opium von Smyrna. Er fand, daſs von 16 Unzen, beim Ausziehen mit Wasser, 12 Unzen ausgezogen und 4 in Wasser unlösliche Theile zurückgelassen wurden. Die in Wasser löslichen Substanzen waren: Mekonsäure, eine braune, in Wasser lösliche, nicht weiter bestimmte Säure, Morphin, wenig Narcotin, Narcéin, Mekonin, ein bitterer Extractivstoff, und, aller Wahrscheinlichkeit nach, etwas Gummi. Der in Wasser unlösliche Theil bestand hauptsächlich aus Narcotin, einem fetten Oel, einem eignen Harz, Cautschuck, Pflanzenschleim (Bassorin) und holzigen Einmengungen. Die relativen Mengen wurden nicht bestimmt. Indem man diese Resultate mit denen von Bilz (Jahresbericht 1833, p. 279.) vergleicht, hat es den Anschein, als ob der eine Bassorin nennt, was der andere Pflanzeneiweiſs genannt hat. Opium, neue Bestandtheile darin.

Bei einer Untersuchung des Harzes aus dem Opium fand Pelletier, daſs es zu den elektronegativsten gehöre. Es wird aus den in Wasser unlöslichen Bestandtheilen des Opiums erhalten, nachdem man sie mit Aether vom Oel und Cautschuck befreit hat, indem man den Rückstand in Alkohol löst, die Lösung mit Wasser vermischt und den Alkohol abdestillirt. Nach dem Trocknen der ausge- Opiumharz.

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 240—280.

fällten Masse erhält man dann ein geruch- und geschmackloses braunes Harz, welches nach allen Verhältnissen in Alkohol löslich und in Aether unlöslich ist. Es ist schmelzbar, wird aber nicht völlig flüssig. Es wird selbst in der Kälte von Alkali leicht aufgelöst; die Lösung in Ammoniak wird beim Kochen nicht getrübt; durch Verbrennung mit Kupferoxyd wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . .	59,825	16	59,51
Wasserstoff . . .	6,813	23	6,98
Stickstoff	4,816	1	4,30
Sauerstoff	28,546	6	29,19.

Bei dieser Analyse ist bemerkenswerth, dafs ungeachtet seiner stark elektronegativen Natur die Sättigungscapacität dieses Harzes nicht angegeben ist, und dafs kein Versuch angestellt zu sein scheint, nach Unverdorben's sinnreicher Methode, mit den Alkohol-Lösungen von Kupfer- oder Bleisalzen die Zersetzung dieses Harzes in mehrere zu versuchen. Die Wahrscheinlichkeit, dafs dieser Körper aus zweien oder mehreren Harzen bestehe, ist grofs. Wozu nützte die Analyse von einem Körper, der ein Gemenge von mehreren sein kann? Diefs dient blofs dazu, in die Wissenschaft Resultate einzuführen, denen die Menge nicht misstraut, aus dem Grunde, weil man sich nicht vorstellt, dafs Jemand auf die Elementar-Analyse eines wahrscheinlich gemengten Körpers Mühe verwenden werde.

Ich schätze Pelletier's Bemühungen sehr hoch, ich kann aber nicht läugnen, dafs ich einen Widerwillen empfinde bei Betrachtung der Menge von Elementar-Analysen, die er und seine Landsleute seit kurzer Zeit, ohne Controlen und Garantien für ihre Richtigkeit, in die Wissenschaft ausgeschickt haben.

Im Interesse der Wissenschaft soll man aber nicht ermüden Alles für unzuverlässig zu erklären, dem nicht solche strenge Prüfungen und Controlen mitgegeben sind.

Fett im Opium.

Der ölartige Bestandtheil im Opium, der nach Verdunstung der eben erwähnten Aether-Lösung zurückbleibt, ist mit Narcotin und Cautschuck vermischt. Von letzterem kann er sowohl mit Alkohol als Alkali getrennt werden, und von Narcotin mit Salzsäure. Dieses Fett soll eine ganz neue Säure sein, zusammengesetzt aus Kohlenstoff 72,39, Wasserstoff 11,82 und Sauerstoff 15,78 oder $=C^6H^{12}O$. Auch hier findet man nicht die Sättigungscapacität untersucht.

Cautschuck im Opium.

Pelletier findet, dafs das Cautschuck im Opium vollkommen die Eigenschaften des gewöhnlichen habe, nur sei es löslicher, und bestehe aus Kohlenstoff 87,89 und Wasserstoff 12,11, was nahe mit Faraday's Analyse vom gewöhnlichen, im Handel vorkommenden Cautschuck übereinstimmt, nämlich 87,2C und 12,8H.

Santalin.

Pelletier *) hat den rothen, harzartigen Körper analysirt, der den Farbstoff im Sandelholz ausmacht und den man Santalin genannt hat. Wird, nach seiner Bemerkung, Santalin in alkoholfreiem Aether aufgelöst, so erhält man eine gelbe Auflösung, die beim Verdunsten im luftleeren Raum eine fast gelbe Masse hinterläfst, aber in der Luft einen rothen Rückstand giebt, woraus er schliefst, dafs der Farbstoff durch den Aether eine Desoxydation erleide. Er besteht aus:

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 193.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	75,03	16	75,36
Wasserstoff	6,37	16	6,15
Sauerstoff	18,60	3	18,48.

Er giebt dafür die Formel $4(C^4H^4)+3O$; aber $C^{16}H^{16}+3O$ ist einfacher.

Olivil. Ferner hat er das Olivil analysirt *), das er zusammengesetzt fand aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	63,84	6	63,91
Wasserstoff	8,06	9	7,85
Sauerstoff	28,10	2	27,99.

Sarcocolin. Der Vergleichung mit dem Vorhergehenden wegen hat Pelletier zugleich auch das Sarcocolin analysirt. Diese Substanz macht einen erhärteten Saft von Poenea mucronata aus, der den Namen Sarcocolla erhalten hat. Zur Analyse wurde das Sarcocolin auf die Weise gereinigt, dafs die Sarcocolla zuerst mit Aether, und darauf das Sarcocolin mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen wurde, nach dessen Abdunstung es zurückblieb. Es bestand aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	57,15	13	57,39
Wasserstoff	8,34	23	7,94
Sauerstoff	34,51	6	34,65.

Piperin. Ferner hat Pelletier das Piperin analysirt **). Er fand Stickstoff darin. Es bestand aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	70,41	20	70,54
Wasserstoff	6,80	24	6,91
Stickstoff	4,51	1	4,08
Sauerstoff	18,28	4	18,45.

Mit demselben Resultat ist das Piperin von Lie-

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 197.
**) A. a. O. pag. 199.

big *) analysirt worden, der nur den Wasserstoffgehalt etwas geringer fand. Sein Resultat ist:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	70,72	40	70,95
Wasserstoff	6,68	40	6,34
Stickstoff	4,09	2	4,10
Sauerstoff	18,51	8	18,61.

Pelletier macht aufmerksam, dafs das Piperin 1 Atom Stickstoff weniger und 1 Atom Sauerstoff mehr enthalte, als das Aricin. Liebig dagegen bemerkt, dafs es nach Abziehung von 2 Atomen Wasserstoff die Zusammensetzung des Narcotins habe.

Pektin.

Braconnot **) hat gezeigt, dafs die Pflanzengallert oder das Pektin allgemein in Baumrinden, namentlich den gerbstoffhaltigen, enthalten sei ***). Aus dem zur Syrupsdicke abgedampften Decoct von Eichenrinde wird es beim Vermischen mit Alkohol niedergeschlagen. Es enthält kein Gummi, sondern wird von Kalkhydrat in gallertsaure Kalkerde verwandelt, wobei die Flüssigkeit nur Kalkerde aufgelöst enthält. Um mit Leichtigkeit zu untersuchen, ob ein Decoct Pektin enthält, vermischt es Braconnot zuerst mit ein wenig kaustischem Kali, so, dafs es alkalisch wird. Das Pektin wird dadurch in Gallertsäure verwandelt, und läfst sich dann als solche durch Salpetersäure niederschlagen. Pflanzensäuren fällen saure gallertsaure Salze, denen sie die Basis nicht zu entziehen vermögen. Dafs in den Rinden Pflanzengallert enthalten sei, ist nichts Neues. Schon längst habe ich ihre Gegenwart darin bei einer Ana-

---

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 443.
**) A. a. O. L. 381.
***) Vergl. Jahresber. 1833. pag. 205.

lyse der Tannenrinde nachgewiesen, wiewohl die Natur dieser Substanz damals nicht so bekannt war, wie sie es später durch Braconnot's Untersuchung geworden ist.

Struthiin und Saponin.

Bley *) hat aus der Wurzel von Gypsophila Struthium, genannt Radix Saponariae levanticae, eine eigenthümliche Substanz ausgezogen, die er *Struthiin* nennt. Dasselbe wird auf folgende Art erhalten: Die zerstoſsene Wurzel wird mittelst Aethers von Fett befreit, und darauf mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen. Diese Lösung wird im Wasserbade bis zu einem geringen Rückstand abdestillirt, den man nachher vorsichtig in der Luft abdampft; beim Erkalten setzt er dann das Struthiin in weiſsen Flokken ab, die wie geriebener Meerrettig aussehen, und nach dem Trocknen hellgelbe dünne Blätter bilden. Es ist ohne Geruch, hat einen süſslichen, schleimigen Geschmack, der hintennach scharf wird. Es ist nicht flüchtig; es ist entzündlich und verbrennt mit Flamme und brenzlichem Geruch. Von Wasser wird es vollständig aufgelöst und macht dasselbe, selbst in sehr geringer Menge, so schäumend wie eine Seifenauflösung. Für sich ist es sowohl in kaltem als in warmem absoluten Alkohol unlöslich, eben so in Aether. In wasserhaltigem Alkohol ist es etwas löslich. Von Schwefelsäure wird es in der Wärme zersetzt; von Salzsäure nicht aufgelöst. Seine Auflösung in Wasser wird nicht von Jod, Kalkwasser, Sublimat, oxalsaurem Ammoniak, Bleizucker oder Galläpfelinfusion gefällt. Die Wurzel enthält $\frac{4}{5}$ Procent davon.

Acht Monate später hat Bussy **) eine Ana-

*) Trommsdorff's N. Journ. XXIV. I. 95.
**) Annales de Ch. et de Ph. LI. 300.

lyse von derselben Wurzel publicirt, die weit weniger vollständig ausgeführt ist, als die von Bley. Er fand dabei dieselbe Substanz und nennt sie *Saponin.* Der letztere Name möchte vorzuziehen sein, wenn, wie zu vermuthen steht, diese Substanz mit der in der Saponaria enthaltenen, schon vorher Saponin genannten identisch ist. Zwischen Bley's und Bussy's Angaben findet sich die Verschiedenheit, daſs Bussy zwar die Löslichkeit des Saponins in Alkohol mit dessen gröſserer Concentration vermindert findet, daſs es aber doch, nach seiner Angabe, etwas in wasserfreiem Alkohol löslich sei. Bussy fand, daſs von $\frac{1}{1000}$ Saponin das Wasser die Eigenschaft zu schäumen erlange. Auch fand er, daſs, wiewohl seine Lösung nicht von Bleizucker gefällt werde, dieſs doch mit basischem essigsauren Bleioxyd der Fall sei. Mit 4 Th. Salpetersäure von 1,33 wird, nach Bussy, 1 Th. Saponin wie Eiweiſs coagulirt. Nachdem die mit Entwickelung von Stickoxydgas begleitete Einwirkung der Säure beendigt war, wurde eine gelbe, spröde Substanz erhalten, die nach der Auflösung in Alkohol in Krystallen anschoſs, welche kohlensaures Alkali mit Brausen zersetzte, unter Bildung einer rothen Lösung (ähnlich also derjenigen, in welche das Mekonin durch Salpetersäure verwandelt wird). Ferner wurden erhalten $12\frac{1}{2}$ p. c. vom Gewicht des Saponins Schleimsäure, etwas Oxalsäure und eine gelbe, nicht krystallisirende Säure. Bussy analysirte das Saponin durch Verbrennung, und erhielt 51,0 Kohlenstoff, 7,4 Wasserstoff und 41,6 Sauerstoff, bemerkt aber, daſs dieses Resultat nur als eine Approximation zu betrachten sei, da keine constante Sättigungscapacität zu finden gewesen sei.

Winkler *) hat einige Versuche über das Si- Sinapin.

*) Buchner's Repert. XLI. 169. u. Pharm. Centralbl. III. 401.

napin oder Sulfosinapisin angestellt (vergl. Jahresb. 1833, p. 263.). Seine Bereitungs-Methode ist folgende: 4 Unzen weifser Senf werden durch Pressen vom Oel befreit, und die letzten Antheile desselben dann durch Aether ausgezogen. Letztere Behandlung kann jedoch aufgeschoben werden. Darauf wird der Senf mit 12 Unzen 80 Proc. Alkohols so lange unter Umschütteln macerirt, als noch die Farbe der Lösung dunkler wird. Der Alkohol wird dann abfiltrirt, und der im Senf zurückbleibende Antheil ausgeprefst. Die Flüssigkeit wird bis auf 4 Drachmen Rückstand abdestillirt; diesen behandelt man nun mit Aether, so lange dieser noch Oel auszieht. Darauf wird die Flüssigkeit mit einem gleichen Volumen destillirten Wassers vermischt, der noch darin enthaltene Alkohol und Aether abgedunstet, und die Flüssigkeit 8 bis 14 Tage lang an einem kühlen Ort stehen gelassen; nach 4 Tagen beginnt die Krystallisation, die aber erst nach längerer Zeit beendigt ist. Die Krystalle werden abgeschieden, in kochendem Wasser gelöst, und die Lösung durch Blutlaugenkohle filtrirt. Sie läuft blafs gelblich hindurch und gibt schneeweifse Krystalle. Nach dem Krystallisiren enthält die Flüssigkeit wenig mehr aufgelöst. In Betreff des Uebrigen, was im Ganzen mit dem im vorigen Jahresbericht Angeführten übereinstimmt, verweise ich auf die Abhandlung. Winkler bemerkt, dafs das Sinapin durch den geringsten alkalischen Einflufs gelbgrün werde, und darum als Reactionsmittel anwendbar sei *). Indessen scheint es doch ein richtig bereitetes Lackmuspapier nicht zu übertreffen, da es z. B. von Morphin gelbgrün wird, nicht aber von Narcotin.

*) Buchner's Repert. XLI. 206.

Thubeuf *) hat in der Sarsaparille eine eigenthümliche, krystallisirende Substanz gefunden, die von Alkohol daraus ausgezogen wird. Von 10 Pfund Wurzel erhält man 3 Unzen und 1 Drachme. Sie bildet eine blumenkohlähnliche Krystallisation, ist farblos und ohne Geschmack. Sie ist sowohl in Alkohol als Wasser löslich, und die letztere Auflösung schäumt wie Seifenwasser. Auf glühenden Kohlen entzündet sie sich und verbrennt mit Benzoëgeruch. Neue Substanz in der Sarsaparillwurzel.

In dem Mutterkorn (Secale cornutum) hat Wiggers **) eine eigene Substanz gefunden, in der er die medicinische Kraft vermuthet, und die er Ergotin nennt. Nachdem das Mutterkorn mit Aether ausgezogen ist, wird es mit Alkohol behandelt, die Lösung abgedampft und der Rückstand mit Wasser ausgezogen. Das Ergotin bleibt alsdann in Gestalt eines rothbraunen Pulvers zurück. Beim Erwärmen hat es einen eignen Geruch, es schmilzt nicht, schmeckt aromatisch, aber unangenehm, scharf und bitter, ist völlig neutral, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol, woraus es von Wasser in rothbraunen Flocken gefällt wird. Von Chlor wird es gebleicht. Von concentrirter Schwefelsäure wird es aufgelöst und von Wasser wieder gefällt. Von kaustischem Kali wird es aufgelöst, nicht von kohlensaurem. Säuren schlagen es daraus nieder. Von Salpetersäure wird es zersetzt, wobei es weder Oxalsäure, noch Schleimsäure bildet. Ergotin.

Alms ***) hat in Variolaria amara eine eigenthümliche krystallisirende Substanz entdeckt, welche Picrolichenin.

---

*) Journ. de Pharm. XVIII. 734.
**) Annalen der Pharmacie, I. 171.
***) A. a. O. pag. 61.

die Ursache der Bitterkeit dieser Flechte ist, und die er daher *Picrolichenin* nennt. Man erhält es, wenn die Flechte mit rectificirtem Spiritus (die Stärke ist nicht angegeben) ausgekocht, die Lösung bis zu $\frac{3}{4}$ abdestillirt und der Rückstand freiwillig verdunsten gelassen wird. Nach Verlauf einiger Wochen ist das Picrolichenin krystallisirt. Aus der dicken Mutterlauge scheidet man die Krystalle am besten, wenn sie mit einer schwachen Pottaschenlauge angerührt und dann von den Krystallen abgegossen wird, die man in Alkohol auflöst und umkrystallisirt. Es krystallisirt in durchsichtigen, farblosen, in der Luft unveränderlichen, stumpfen, 4seitigen, Doppelpyramiden mit rhombischer Basis, hat keinen Geruch und einen äufserst bitteren Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 1,176. Es schmilzt einige Grade über +100° und erstarrt wieder unverändert; es gibt bei der trocknen Destillation die gewöhnlichen Zersetzungsproducte, ohne Spur von Ammoniak. In kaltem Wasser ist es unlöslich, und wird auch von heifsem nur in geringer Menge aufgenommen, ohne dafs es sich nachher beim Erkalten trübt. Von Alkohol wird es gelöst, und daraus durch Wasser in voluminösen Flocken gefällt. Auch von Aether, so wie von flüchtigen und fetten Oelen wird es gelöst. Es wird ferner von concentrirter Schwefelsäure und von Essigsäure aufgelöst und daraus durch Wasser gefällt. Salpetersäure, Salzsäure und Phosphorsäure wirken nicht darauf. Es wird sowohl von Ammoniak als Kali (nicht kohlensaurem) aufgelöst, und zwar unter Zersetzung, indem die Flüssigkeit dabei zuerst weinroth und dann braun wird. Von Säuren wird es daraus in einem veränderten Zustand, ähnlich einem braunen Harz, niedergeschlagen. Hinsichtlich seiner Eigenschaft, von Alkali gefärbt und ver-

ändert zu werden, gleicht es also dem Orcin und Erythrin. Alms gibt an, dafs es sich in kleiner Dosis als ein sehr wirksames Mittel gegen intermittirende Fieber gezeigt habe.

Gährungsproducte. Entfuselung des Alkohols.

Der von Wilke gemachte Vorschlag, das Fuselöl aus dem Branntwein mit Milch wegzunehmen, ist von Meurer mit Erfolg ausgeführt worden *). Zu 60 Maafs Branntwein schüttet man $1\frac{1}{2}$ Maafs Milch und destillirt sogleich. Damit der Käse nicht auf dem Boden der Blase anbrenne, setzt man etwas Stroh oder grobes Kohlenpulver zu.

Fluorborgas und Alkohol.

Liebig und Wöhler **) haben dadurch Aether hervorgebracht, dafs sie Fluorborgas in Alkohol leiteten, bis sich die Flüssigkeit in eine rauchende Gallert verwandelt hatte. Als ein kleiner Theil dieser Masse mit Kali gesättigt wurde, nahm sie einen eignen, angenehmen, vom Aether verschiedenen Geruch an, gab aber bei der Destillation nur Alkohol. Die übrige Masse gab bei der Destillation reinen Aether, wie bereits Desfosses gefunden hatte. Fluorkieselgas gab keinen Aether.

Brenzweinsäureäther.

Mit der, Seite 226., beschriebenen Brenzweinsäure erhielt Gruner ***) auf folgende Art einen Aether: 4 Th. Alkohol von 0,833 und 2 Th. Brenzweinsäure wurden mit 1 Th. Salzsäure vermischt und bis zur Hälfte abdestillirt; der erkaltete braune Rückstand wurde mit Wasser vermischt, wodurch sich der Aether abschied, der gut mit Wasser gewaschen, mit Bleioxyd digerirt und umdestillirt ward. Auf diese Weise erhält man ihn als eine blafsgelbe, ölartige Flüssigkeit von eignem Geruch und bitterem,

*) Pharm. Centralblatt, III. 794.

**) Poggend. Annalen, XXIV. 171.

***) Trommsdorff's N. Journ. XXIV. 2. 85.

brennendem Geschmack. Er verbrennt mit blaurother Farbe und Hinterlassung eines harzigen Rückstandes. In Wasser ist er etwas löslich und wird davon allmälig zersetzt, so dafs man wieder krystallisirte Säure daraus erhält. Von Alkohol wird er gelöst und von Wasser daraus gefällt. Kali zersetzt denselben in Säure und in Alkohol.

Essigäther. Liebig *) hat die Zusammensetzung des Essigäthers untersucht. Derselbe wurde durch Destillation von 16 Th. wasserfreiem Bleizucker, 5 Th. Schwefelsäure und 4½ Th. wasserfreiem Alkohol bereitet. Aus dem Destillat schied Wasser 6 Theile Aether. Um daraus den durch die Schwefelsäure möglicherweise gebildeten gewöhnlichen Aether zu entfernen, wurde der Essigäther bis zu +40° erwärmt, womit der Aether ohne sonderlichen Verlust abdunstete, da der Essigäther erst bei +74° kocht. Um denselben von Wasser und Alkohol zu befreien, wurden Stücke von geschmolzenem Chlorcalcium hineingelegt; nachdem sie auf der Oberfläche zerflossen waren, wurde der Aether abgegossen und frische Stücke Chlorcalcium hineingelegt. Auf diese Weise kann man, nach Liebig's Versuchen, solche Flüssigkeiten, in denen Chlorcalcium unlöslich ist, vollkommen vom Wasser befreien; aber bei dem Essigäther findet das Eigenthümliche statt, dafs, sobald er völlig wasserfrei geworden ist, er eine nicht unbedeutende Menge Chlorcalcium auflöst, und in einem Augenblick erstarrt das Ganze zu einer weichen, krystallinischen Masse. Diefs hat darin seinen Grund, dafs eine Verbindung von Chlorcalcium mit Aether, analog der Verbindung dieses Salzes mit Krystallwasser, in Krystallen anschiefst, welche durch

*) Annal. d. Pharm. V. 34.

Auspressen abgeschieden und in trockner Form erhalten werden können, aber schwer zu erhalten sind, da sie von der Luft-Feuchtigkeit sogleich zersetzt werden und der Aether frei wird. Tropft man ganz wenig Wasser in die erstarrte Masse, so bildet sich sogleich eine in Aether untersinkende Lösung von Chlorcalcium. Destillirt man diese krystallinische Masse, so geht der Aether rein und frei über, und das Chlorcalcium bleibt mit Beibehaltung der Krystallform zurück. — Der Essigäther, durch Verbrennung analysirt, gab: Kohlenstoff 54,47, Wasserstoff 9,67 und Sauerstoff 35,86, was das empirische Resultat $C^8 H^{16} O^4$, und das rationelle $C^4 H^6 O^3 + C^2 H^5 O$ gibt, d. h. 1 Atom wasserfreie Essigsäure und 1 Atom Aether, wodurch also das von Dumas und Boullay angegebene Resultat (Jahresb. 1829, p. 289.) bestätigt wird.

Sauerstoffäther oder Acetal.

Döbereiner *) hat seine Untersuchungen über den Sauerstoffäther fortgesetzt und eine neue Bereitungsart desselben angegeben. Ueber eine flache Schaale, die Spiritus enthält, stellt man über die Oberfläche der Flüssigkeit einige Uhrgläser, die mit Wasser durchfeuchtetes schwarzes Platinpulver enthalten, so wie es durch Reduction von schwefelsaurem Platinoxyd mit Alkohol, oder so wie es auf die, p. 107., angegebene Weise erhalten wird, und stülpt über diese Vorrichtung eine große Glasglocke, die mit ihrem Rande in den Alkohol der Schaale zu stehen kommt, so daß das, was sich auf der inneren Fläche der Glocke condensirt, in den Alkohol herabfließen kann. Durch Einwirkung des Platins auf die mit Alkoholdämpfen erfüllte Luft, bildet sich Es-

*) Poggend. Annalen, XXIV. 603. N. Jahrb. der Ch. u. Ph. IV. 466. Annalen der Pharm. V. 26.

sigsäure und eine eigene ätherartige Flüssigkeit, die sich beide in Alkohol condensiren. Wenn dieser stark sauer geworden ist, wird er über kohlensaures Kali destillirt, worauf gepulvertes Chlorcalcium aus dem Destillat eine bedeutende Portion jener Flüssigkeit abscheidet, die man nachher über Chlorcalcium rectificirt. Sie ist nun das, was Döbereiner Sauerstoffäther nennt. Er hat folgende Eigenschaften: er ist farblos und dünnflüssig wie Aether, schmeckt und riecht wie wasserfreier Spiritus nitrico-äthereus, hat 0,842 spec. Gewicht bei +21°, und kocht bei +75° Centigr. (scheint verschrieben zu sein für Reaumur). Er ist weder sauer noch basisch, vermischt sich mit Alkohol nach allen Verhältnissen, Wasser aber löst nur $\frac{1}{6}$ seines Volumens davon auf. Von der Luft wird er, mit Hülfe des schwarzen Platinpulvers, in Essigsäure, und von concentrirter Schwefelsäure, so wie von kaustischem Kali, in ein gelbes, indifferentes, in Alkohol und Aether lösliches Salz verwandelt. Döbereiner erklärt, dieselbe Aetherart sei im unrectificirten Salpeteräther enthalten, und sie sei der Aether, der aus Alkohol mit Chromsäure oder Schwefelsäure und Braunstein erhalten werde.

Duflos *) und nachher Bley **) geben an, dieselbe Flüssigkeit auf anderem Wege erhalten zu haben. Ein Gemische von 4 Th. Spiritus vini rectificatus, 4 Th. Wasser und 1 Th. Salpetersäure von 1,24 wird in einem lose verschlofsnen Gefäfs mehrere Wochen lang stehen gelassen, dann zur Sättigung der Salpetersäure nach und nach in kleinen Antheilen mit neutralem weinsauren Kali versetzt, der flüchtigere Theil abdestillirt und über Chlorcalcium

*) N. Journ. d. Ch. u. Ph. IV. 468.
**) Trommsdorff's Journ. XXV. 2. 79.

rectificirt. Bley erhielt jedoch auf diese Weise von 16 Unzen Alkohol von 0,87 nur ½ Unze dieser Flüssigkeit.

Die Zusammensetzung dieses Körpers ist von Liebig näher untersucht worden *). Die angewandte Portion war von Döbereiner nach der zuerst angeführten Methode bereitet worden, und enthielt noch ein wenig Wasser und Alkohol, welche durch Chlorcalcium weggenommen wurden, das man allmälig zusetzte, bis es nicht mehr zerflofs, worauf die Flüssigkeit über Chlorcalcium rectificirt wurde. Sie hatte nun 0,823 spec. Gewicht bei +20° und kochte bei +95°,2. Durch die Verbrennung ergab sich folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.			At.	Berechnet.
Kohlenstoff	59,917	59,77	59,17	8	59,72
Wasserstoff	11,222	11,58	11,29	18	10,97
Sauerstoff	28,861	28,65	29,64	3	29,31.

Das empirische Resultat ist $C^8 H^{18} O^3$, und das wahrscheinlichste rationelle scheint 1 At. Essigsäure und 3 At. Aether, $= C^4 H^6 O^3 + 3 C^2 H^5 O$ zu sein, welche letztere Aufstellung doppelt so viel Atome enthält, als die empirische Formel. Liebig führt dabei eine, von mir in dem, p. 192., citirten Briefe vorgeschlagene Ansicht der Zusammensetzung dieses Körpers an, nach der er eine Verbindung wäre von 1 Atom Wasser mit 2 At. eines hypothetisch angenommenen, aus $C^4 H^8 + O$ zusammengesetzten Körpers, den man Aetherinoxyd nennen könnte; allein diese Ansicht scheint mir gegenwärtig keine besondere Aufmerksamkeit zu verdienen, und die von Liebig aufgestellte Ansicht scheint mir um so mehr den Vorzug zu haben, da sich diese Flüssigkeit zum Es-

*) Annalen der Pharm. V. 25.

sigäther wie z. B. basisch essigsaures Bleioxyd zum neutralen essigsauren Bleioxyd verhält. Essigsäure und Aether enthalten darin gleich viel Sauerstoff.

In Beziehung auf diese Zusammensetzung, und um an seinen Ursprung aus Essigsäure und Alkohol zu erinnern, schlägt Liebig für diesen Körper den Namen Acetal vor, und glaubt den Namen Sauerstoffäther, aus weiter unten anzuführenden Gründen, dem Holzspiritus beilegen zu müssen.

Die Flüssigkeit betreffend, für welche Döbereiner ursprünglich den Namen leichter Sauerstoffäther angenommen hatte, der nämlich durch Destillation von Alkohol mit Schwefelsäure und Braunstein erhalten wird, so findet sie Liebig nur in so fern mit dem Acetal ähnlich, dafs sie, wie dieses, mit Kali einen gelben, harzartigen Körper bildet, jedoch mit dem besonderen Unterschied, dafs es vom leichten Sauerstoffäther sogleich, vom Alkohol aber nur unter Sauerstoff-Absorption, und dann nicht gebildet wird, wenn man die Luft abhält. Aufserdem riechen beide verschieden, und der sogenannte leichte Sauerstoffäther reducirt sowohl für sich, als mit Ammoniak, Silber aus salpetersaurem Silberoxyd, was das Acetal nicht thut. Wenn zwischen beiden eine Uebereinstimmung bestehe, so müsse sie, wie Liebig glaubt, in einem vielleicht gröfseren Sauerstoffgehalt des leichten Sauerstoffäthers gesucht werden, so dafs mit diesem die Harzbildung ohne Zutritt der Luft vor sich gehen könne. Das Acetal wird übrigens von Kali zersetzt, auch wenn der Zutritt der Luft abgehalten wird; es bildet sich essigsaures Kali von einem unangenehmen, seifenartigen Geruch, und aus der Flüssigkeit kann Aether abdestillirt werden, der aber ebenfalls einen anders modificirten Geruch als reiner Aether hat.

Bley *) hat das Harz untersucht, welches sich bildet, wenn Kali auf den, nach der oben angeführten Weise gebildeten Sauerstoffäther einwirkt. Diese Aetherart wurde mit Brunnenwasser vermischt und dazu kaustisches Kali gesetzt, welches sogleich einen gelbgefärbten Niederschlag hervorbrachte. Mit dem Alkali-Zusatz wurde so lange fortgefahren, als noch Niederschlag entstand. Gesammelt, gewaschen und getrocknet, bildete derselbe ein mattes, erdiges, gelbes Pulver, ohne Geruch und von harzigem, erdigem Geschmack. Diese Pulverförmigkeit rührte jedoch von eingemengter Kalk- und Talkerde aus dem Brunnenwasser her, worin der Aether aufgelöst war. Mit Aether von diesen Erden ausgezogen und abgedampft, blieb das Harz als eine hellbraune, glänzende und spröde Masse zurück. Es ist leicht schmelzbar und entzündlich, und verbrennt mit Flamme. Von wasserfreiem Alkohol, besonders warmem, wird es leicht aufgelöst. Alkohol von 80 p. c. und darunter löst in der Kälte nichts und im Kochen nur sehr wenig auf. Von Aether wird es mit goldgelber Farbe aufgelöst. Terpenthinöl und Mandelöl nehmen in der Kälte nichts, in der Wärme wenig auf. Von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird es zerstört. Essigsäure und Salzsäure lösen in der Wärme etwas davon auf. In Alkalien ist es unlöslich.

Harz vom Sauerstoffäther.

Liebig **) hat den Holzgeist analysirt. Gewöhnlich ist er mit etwas brenzlichem Oel verunreinigt, welches schwer abzuscheiden ist. Liebig fand aber, dafs der Holzgeist Chlorcalcium auflöse, und dafs, wenn die Auflösung gesättigt werde, das Oel

Holzgeist.

*) Trommsdorff's N. Journ. d. Pharm. XXV. 2. 79.
**) Annal. d. Pharm. V. 32.

sich abscheide und dann abgenommen werden könne Wird dann der Rückstand destillirt und das zuerst Uebergehende, welches noch ein wenig Oel enthält, besonders genommen, so ist das nachher Uebergehende reiner Holzgeist. So bereitet ist er farblos, dünnflüssig, von durchdringendem, ätherartigem Geruche, beifsendem, pfefferartigem Geschmack, von 0,804 spec. Gew. bei +18°, und hat seinen Siedepunkt bei +60°. Er hatte folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	54,747	54,753	2	54,005
Wasserstoff	10,753	11,111	5	10,668
Sauerstoff	34,500	34,136	1	36,327.

Das empirische Resultat ist $C^2 H^5 O$. Die Aehnlichkeit der Zusammensetzung mit dem Aether fällt in die Augen, da der Aether, auf dieselbe Menge Sauerstoff, das Doppelatom desselben Radicals enthält. Das rationelle Resultat ist also $C^2 H^5 + O$. Wenn der Aether die erste Oxydationsstufe dieses Radicals ist, $= \overline{C}^2 \overline{H}^5 + O$, so ist, wie wir oben, p. 325., gesehen haben, der Holzgeist das zweite; zwischen diesen Formeln ist kein anderer Unterschied als wie z. B. zwischsn $\dot{C}u$ und $\dot{C}u$. Dieser Umstand, dafs der Holzgeist Aether mit einem Atom Sauerstoff mehr ist, macht den Namen Sauerstoffäther für den Holzgeist passender als für das Acetal. Aber behalten wir vorläufig den Namen Holzgeist, bis eine allgemeine wissenschaftliche Nomenclatur aufgestellt werden kann, und der Name Sauerstoffäther möge für das durch Behandlung des Alkohols mit Schwefelsäure und Braunstein gebildete Product gelten. Vielleicht ist dieses $\bar{A} + C^2 H^5 O$, oder es ist Formial *), statt Acetal.

---

*) Von Acid. formicum und Alkohol.

Weinphosphorsäure.

Eine Arbeit von Pelouze *), die eigentlich mehr in den Anfang von 1833 gehört, reiht sich so nahe an die gegenwärtigen Verhandlungen über die organische Zusammensetzung an, dafs ich sie schon jetzt hier aufnehmen zu müssen glaube; sie betrifft die Zusammensetzung der Weinphosphorsäure. Diese Säure wird, nach Pelouze, auf folgende Weise bereitet: 100 Gramm Alkohol von 95 p. c., und 100 Th. Phosphorsäure, so concentrirt, dafs sie einen dicken Syrup bildet, werden mit einander vermischt, bis zu +80° erhitzt, einige Minuten lang in dieser Temperatur gehalten und dann 24 Stunden lang für sich stehen gelassen. Alsdann wird das Gemische mit dem 7- bis 8fachen Volumen Wassers verdünnt, mit geschlämmtem kohlensauren Baryt gesättigt, zur Abscheidung des Alkohols gekocht, bis zu +70° abgekühlt und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt ein farbloses Salz, welches weinphosphorsaure Baryterde ist. Dasselbe wird in Wasser aufgelöst und durch Schwefelsäure zersetzt. 100 Th. krystallisirtes Salz erfordern, um geradeauf zersetzt zu werden, $25\frac{1}{3}$ Th. concentrirter Schwefelsäure. Nachdem der schwefelsaure Baryt abfiltrirt ist, wird die Säure abgedampft, zuerst auf einer Sandkapelle, nachher im luftleeren Raum über Schwefelsäure. Man erhält sie nicht concentrirter als bis zur Consistenz eines dicken Oels; sie concentrirt sich dann nicht weiter, zersetzt sich aber auch nicht wie die Weinschwefelsäure. Auch kann sie erhalten werden, wenn weinphosphorsaures Bleioxyd, ein in Wasser sehr schwerlösliches Salz, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird. — Die concentrirte Weinphosphorsäure ist scharf sauer und nach allen Verhältnissen

*) Journ. de Chimie med. IX. 129.

in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Ihre verdünnte Auflösung in Wasser läfst sich kochen; die concentrirte wird zersetzt, indem sich zuerst ein Gemische von Alkohol und Aether, und darauf Kohlenwasserstoffgas und Weinöl entwickeln, und die Säure von Kohle geschwärzt wird. Aus einer so concentrirten Lösung, dafs sie zersetzt zu werden anfängt, erhält man zuweilen kleine glänzende Krystalle, die Weinphosphorsäure zu sein scheinen. Eine Verschiedenheit dieser Säure, nach den ungleichen isomerischen Modificationen der zu ihrer Bereitung angewandten Phosphorsäure, konnte nicht entdeckt werden. Sie fällt stets das Eiweifs. Die Weinphosphorsäure bildet sich fast gleich leicht und in gleicher Menge in der Kälte wie im Kochen, und von 4 Th. Phosphorsäure wurde nur 1 Th. in Weinphosphorsäure verwandelt erhalten. Diefs beruht jedoch wahrscheinlich darauf, dafs Pelouze eine zu wasserhaltige Säure und keinen wasserfreien Alkohol anwandte. Wenn das spec. Gewicht der Phosphorsäure 1,2 ist, so kann keine Weinphosphorsäure hervorgebracht werden.

Die Zusammensetzung der Weinphosphorsäure ist so beschaffen, dafs sich 1 Atom Phosphorsäure mit 2 At. Alkohol verbunden hat, $=2(\mathrm{CH}^3+\mathrm{O})+\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$, also in demselben Verhältnifs, wie andere Oxyde in ihren neutralen Verbindungen, wobei sich der Sauerstoff im Alkohol verhält zum Sauerstoff der Phosphorsäure $=2:5$. Wenn sich aber die Säure mit Basen zu neutralen Salzen verbindet, so bleibt der Alkohol in der Verbindung, woraus es klar ist, dafs er als ein integrirender Theil der Säure, und nicht als ein damit verbundener basischer Körper betrachtet werden kann. Die weinphosphorsauren Salze vertragen eine ziemlich hohe Temperatur, ehe die

Hitze auf die Zusammensetzung des Alkohols zu wirken anfängt. Er verflüchtigt sich nicht daraus, sondern er wird in seiner Zusammensetzung zerstört, und es bleibt ein neutrales phosphorsaures Salz zurück. In dieser Hinsicht unterscheidet sich die Weinphosphorsäure von der Weinschwefelsäure, indem darin die Schwefelsäure eine nur halb so grofse Sättigungscapacität hat, als wenn sie ohne Alkohol ist. Die Formel für die neutralen weinphosphorsauren Salze ist $\dot{R}^2 + (\dddot{P} + 2CH^3O)$. Sie lassen sich mit Leichtigkeit vermittelst der weinphosphorsauren Baryterde durch doppelte Zersetzung mit schwefelsauren Salzen darstellen. Das *Kali-* und das *Natron-Salz* sind so leichtlöslich, dafs sie nur schwer richtig krystallisirt zu erhalten sind, und schmelzen in ihrem Krystallwasser. Das *Barytsalz* krystallisirt in farblosen, 6seitigen Tafeln, ist geruchlos und schmeckt wie die Barytsalze. Seine Löslichkeit in Wasser ist am gröfsten bei +40°, wo 100 Theile Wasser 9,36 Th. Salz aufnehmen. Seine ungleiche Löslichkeit bei ungleichen Temperaturen ist folgende, wobei 100 Th. Wasser angenommen sind:

Temp.	0°	5°	20°	40°	50°	55°	60°	80°	100°
Salz	3,40	3,30	6,72	9,36	7,96	8,87	8,08	4,49	2,80.

Daraus folgt, dafs, wenn eine bei +40° gesättigte Lösung bis zum Sieden erhitzt wird, der gröfste Theil des Salzes niederfällt, und dieses enthält dann dieselbe Quantität Krystallwasser, wie das bei gewöhnlichen Temperaturen krystallisirte Salz. Diese Quantität ist 30,575 Procent oder 12 Atome $= \dot{B}a^2 + (\dddot{P} + CH^3O) + 12\dot{\bar{H}}$. In der Luft verwittert das Salz und bekommt ein perlmutterartiges Ansehen; jedoch geht nicht der ganze Gehalt an Krystallwasser ohne Hülfe der Wärme weg. In Alkohol und Aether ist das Salz unlöslich. Es verträgt fast Glüh-

hitze, ehe es zerstört wird. Dadurch konnte seine Zusammensetzung mit vieler Sicherheit bestimmt werden. Nach der Analyse bestand das wasserfreie Salz aus 82,8 phosphorsaurem Baryt, 9,166 Kohlenstoff, 2,266 Wasserstoff und 5,768 Sauerstoff, was die relativen Verhältnisse ausmacht, worin die Bestandtheile im Alkohol enthalten sind. Das *Strontianerdesalz* krystallisirt schwer. Es ist in lauem Wasser löslicher als in kochendheifsem. Das *Kalksalz* ist so schwerlöslich, dafs es sich niederschlägt, und zwar in besonders glänzenden Schuppen. Es enthält 4 Atome Krystallwasser. Das *Silbersalz* gleicht im Ansehen und in der Schwerlöslichkeit dem Kalksalz, und enthält Krystallwasser. Das *Bleioxydsalz* ist das unlöslichste von allen. Es enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Auch dieses Salz wurde analysirt und mit demselben Resultat.

Weinschwefelsäure.

Magnus *) hat in der weinschwefelsauren Baryterde 1 Atom Krystallwasser gefunden, welches von Liebig und Wöhler bei ihrer Analyse (Jahresb. 1833, p. 285.) übersehen worden ist; es macht 4,2 p. c. vom Gewicht des Salzes aus. Durch vorsichtiges Erhitzen kann es vom Salze abgeschieden werden, jedoch ist es schwer, die letzte Portion zu entfernen, ohne eine anfangende Zersetzung des wasserfreien Salzes zu veranlassen. Die Zusammensetzung des krystallisirten Salzes kann also durch $\dot{\mathrm{Ba}}+(\dddot{\mathrm{S}}+2\bar{\mathrm{C}}\mathrm{H}^3\mathrm{O})+\dot{\mathrm{H}}$ ausgedrückt werden **).

*) Poggend. Annalen, XXVI. 370.

**) Ich habe hier und in den folgenden Formeln 2 Atome Schwefelsäure mit $\dddot{\mathrm{S}}$ ausgedrückt, aus dem Grunde, weil, da die Phosphorsäure in der Weinphosphorsäure dieselbe Menge Basis sättigt wie in der freien Säure, das verminderte Sättigungsvermögen der Schwefelsäure nicht von der Gegenwart

Magnus hat gezeigt, dafs concentrirte wasserhaltige Schwefelsäure ($\dot{H}\dddot{S}$), wenn man sie mit einer hinreichenden Menge wasserfreien Alkohols vermischt, halb in Weinschwefelsäure, $\dddot{S}+CH^3O$, und halb in $\dot{H}^2\dddot{S}$ verwandelt wird, so dafs also die letztere Hälfte das Wasser der ersteren aufgenommen hat.

Magnus hat dabei noch eine andere Säure entdeckt, die entsteht, wenn man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in künstlich abgekühlten Alkohol leitet. Man setzt die Operation so lange fort, bis der Alkohol in ein gelbes, öliges Liquidum verwandelt ist. Kommt etwas zu viel Schwefelsäure hinzu, so krystallisirt sie auf dem Boden dieser Flüssigkeit, und wird bei Zusatz von etwas Alkohol wieder aufgenommen. Bei dieser Einwirkung der Säure auf den Alkohol entsteht keine Gasentwickelung. Die erhaltene Flüssigkeit läfst sich nun mit Wasser vermischen, ohne dafs eine bemerkliche Erwärmung entsteht. Durch Versuche hat Magnus erwiesen, dafs in diesem Falle $\frac{3}{4}$ der Schwefelsäure in eine neue Weinschwefelsäure, die aus wasserfreier Schwefelsäure und Aether besteht, und $\frac{1}{4}$ in wasserhaltige Schwefelsäure, $\dot{H}^3\dddot{S}^2$, verwandelt werden. — Die neue Säure ist in ihren Eigenschaften von der Weinschwefelsäure verschieden. Wird die saure Flüssigkeit mit Baryterde gesättigt, so schlägt sich das letzterwähnte $\frac{1}{4}$ der Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde nieder, während die neue Säure mit der Erde ein lösliches Salz bildet, welches dadurch von der weinschwefelsauren Baryterde unterschieden ist, dafs

Ethionsäure. Aetherschwefelsäure.

---

des Alkohols, sondern von einer solchen Construction seines Atoms abhängt, dafs es 2 Atome Schwefel und 6 At. Sauerstoff enthält.

es nicht krystallisirt und in Alkohol unlöslich ist. Bei höherer Temperatur gibt es kein Weinöl, sondern viel Schwefelsäure von einem eignen brenzlichen Geruch. Bei der Analyse dieses neutralen Salzes ergab es sich, dafs es, gleich dem weinschwefelsauren, nur halb so viel Basis enthielt, als die Schwefelsäure darin für sich hätte sättigen können. Nach Verbrennungsversuchen war das Salz zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Baryt	40,282	1	39,421
Schwefelsäure . . .	42,162	2	41,292
Kohlenstoff . . .	11,438	4	12,596
Wasserstoff . . .	2,469	10	2,571
Sauerstoff	4,784	1	4,120,

was einen Gehalt von 1 Atom Aether in diesem Salz anzeigt, nach der Formel $\dot{Ba} + (\dddot{S} + C^2 H^5 O)$, woraus also folgt, dafs diese Säure aus 1 Atom Aether und 2 Atomen Schwefelsäure besteht. Bei dieser Analyse ist indessen zu bemerken, dafs sie 1 Proc. Kohlenstoff zu wenig gegeben hat. Dieses hätte näher gebracht werden können, wenn anders die Formel richtig gefunden ist. Man kann jedoch zur Bestärkung derselben anführen, dafs bei der Analyse eines anderen, weiter unten anzuführenden Salzes, der Kohlenstoffgehalt richtig ausgefallen ist.

Für diese Säure hat Magnus den Namen *Aetherschwefelsäure* oder *Ethionsäure* vorgeschlagen. Der erstere, wiewohl etwas länger, scheint mir der consequenteste zu sein. Wird das Barytsalz dieser Säure gekocht, so wird es, unter Fällung von schwefelsaurem Baryt, leicht in ein anderes Salz zersetzt, und noch leichter zersetzt sich die Säure, so wie sie nach Ausfällung der Baryterde mit Schwefelsäure erhalten wird. Magnus konnte dabei nicht

bemerken, daſs sich Alkohol oder Aether, oder ein anderer vom Aether gebildeter Körper verflüchtigte, und konnte nicht ermitteln, was aus dem von der Schwefelsäure geschiedenen Aether wurde. Wird die Säure dann mit Baryterde gesättigt, so erhält man schwefelsaure Baryterde und in der Lösung ein Salz, welches nach dem Abdampfen krystallisirt erhalten wird. Dieses Salz widersteht der Zersetzung durch Wärme mit vieler Kraft. Es verträgt, ohne Veränderung und ohne Gewichtsverlust, +200° Temperatur. Wird es noch weiter erhitzt, so entwickelt es eine Flüssigkeit, die Magnus nicht weiter untersucht hat, die er aber, wenigstens hinsichtlich des Geruchs, mit Zeise's Xantogenöl vergleicht, und dabei verkohlt es sich und bläht sich so auf, daſs selbst geringe Mengen davon hoch aus dem Tiegel übersteigen. Mit chlorsaurem Kali und mit Salpeter verpufft es, und dieſs lieſs sich nicht durch einen gröſseren Zusatz von kohlensaurem Natron verhindern. Dadurch entstand einige Schwierigkeit für die Bestimmung des Schwefelsäure-Gehalts. Dieses Salz ist in einiger Menge in concentrirtem Alkohol löslich, und kann dadurch sehr wohl von anhängenden Theilen des vorhergehenden gereinigt werden. Ungeachtet der Schwierigkeit, den brennbaren Bestandtheil in dieser Verbindung auf eine solche Weise zu zerstören, daſs sich die Schwefelsäure-Menge ohne Verlust bestimmen läſst, so glaubt doch Magnus gefunden zu haben, daſs die Schwefelsäure darin nur halb so viel Basis, als in ihrem freien Zustande sättigt. Die Analyse gab: Baryt 39,677, Schwefelsäure 41,558, Kohlenstoff 12,830, Wasserstoff 2,623, Sauerstoff 4,216, was genau mit der oben angeführten Berechnung übereinstimmt. Dieses Salz hat also mit dem vorhergehenden vollkommen gleiche Zusam-

mensetzung, und enthält eine gleich zusammengesetzte Säure, die von der ersteren eine isomerische Modification sein muſs, für die Magnus den Namen *Isoethionsäure* vorschlägt. Im Zusammenhang hiermit schlägt er vor, die Weinschwefelsäure *Althionsäure*, und die Aetherschwefelsäure, wie schon erwähnt, *Ethionsäure* zu nennen. — Magnus versuchte auch, die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in Aether zu leiten. Sie vereinigen sich nach allen Verhältnissen. Es bildet sich dabei Aetherschwefelsäure, aber auch viel schwefelsaures Aetherin oder schwefelsäurehaltiges Weinöl, wovon sich mit Alkohol nichts bildet. Das letztere wird durch Wasser niedergeschlagen.

Untersuchungen über diese Säure in abgeschiedener Form, so wie über ihre übrigen Salze, hat er nicht mitgetheilt. Das Resultat der weiteren Untersuchungen über diesen Gegenstand ist von so hohem theoretischen Interesse, daſs wir hoffen dürfen, er werde auf ihre Mittheilung nicht lange warten lassen.

Weinchlorwasserstoffsäure. Ein sehr interessanter Gegenstand derselben Art ist von Hayes *) zur Sprache gebracht worden. Derselbe leitete Chlorgas in Alkohol, schlug den Aether mit Wasser nieder, sättigte die saure Flüssigkeit mit Kalkmilch, destillirte den zurückbleibenden Alkohol und Aether ab, filtrirte die Lösung des Kalksalzes und dampfte ab. Indem sich die Flüssigkeit concentrirte, bildete sich auf der Oberfläche derselben eine Salzkruste, die, so oft sie sich bildete, von Neuem abgenommen wurde, und zuletzt wurde die concentrirte Flüssigkeit erkalten gelassen. Da-

*) N. Journ. der Ch. und Ph. V. 361. Aus Silliman's Journ. XXII. 141.

Dabei schofs ein anderes Salz in nadelförmigen Krystallen an. Durch Umkrystallisiren können beide Salze gereinigt werden.

Das erstere, als Salzkruste abgesetzte, bildet nach dem Wiederauflösen und Umkrystallisiren rechtwinklige, tafelförmige, oft strahlenförmig gruppirte Krystalle. Es ist gelb und perlmutterglänzend. Bei +100° verliert es nichts an Gewicht; zwischen +150° und 200° wird es braun und gibt einen weifsen Dampf, indem es schmilzt, und zuletzt bleibt mit Kohle gemengtes Chlorcalcium zurück. Dieses Salz krystallisirt nur während der Abdampfung. Seine in der Wärme gesättigte Lösung, sowohl die in Wasser, als die in Alkohol, setzt beim Erkalten nichts ab. Die Lösung fällt Silber-, Blei- und Kupfersalze. Quecksilberoxydulsalze geben einen Niederschlag, der sich jedoch bei Zugiefsung von mehr Wasser auflöst.

Das andere Salz krystallisirt in sechsseitigen Prismen mit pyramidaler Zuspitzung, hat ebenen Querbruch, ist farblos, durchsichtig, in der Luft unveränderlich. In der Wärme verwittert es zu Pulver, und wird von höherer Temperatur zersetzt, indem es sich verkohlt und ein Gemenge von Chlorcalcium und kohlensaurer Kalkerde zurückläfst. In Wasser ist es leichtlöslich, schwerer löslich in Alkohol, und krystallisirt beim Erkalten einer in der Wärme gesättigten Auflösung. Die Auflösung gibt in salpetersaurem Silber einen starken, weifsen, käsigen Niederschlag, keinen dagegen in salpetersaurem Bleioxyd, selbst wenn die Flüssigkeiten concentrirt sind; mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gibt sie einen Niederschlag, der bald krystallinisch wird und sich in Wasser auflöst. Mit Kupfer- und Baryt-Salzen entsteht kein Niederschlag.

Man erhält dieselben Salze, wenn chlorigsaure Kalkerde (Chlorkalk) mit dem gleichen Gewicht Alkohol angerührt, abgekühlt und 30 Stunden stehen gelassen wird. Das Ganze ist alsdann in eine consistente Masse verwandelt, die mit einem gleichen Volumen warmen Wassers ausgezogen wird. Hayes nennt das erstere dieser Salze Chlorovinate, und das letztere Chlorovinite of lime. Die versprochene Fortsetzung dieser Versuche ist noch nicht erschienen. Es ist aber leicht einzusehen, wie viel Stoff zur näheren Entwickelung der im Vorhergehenden abgehandelten theoretischen Fragen in der Existenz dieser Verbindungen, die so leicht zu analysiren sein müfsten, liegen könnte.

Brom und Alkohol.

Löwig *) hat eine Arbeit über die Wirkung des Broms auf Alkohol mitgetheilt, aus der hervorgeht, dafs diese Wirkung ganz analog ist mit der des Chlors, so wie sie von Liebig beschrieben worden ist (Jahresb. 1833, p. 294.). Das Brom wirkt sehr heftig auf den wasserfreien Alkohol, und das Gemische geräth dabei in's Kochen. Werden die dabei entstehenden flüchtigen Producte durch drei mit einander communicirende Flaschen geleitet, wovon die erste leer ist, die zweite Wasser, und die dritte kaustisches Kali enthält, so bekommt man in den beiden letzten fast nur Bromwasserstoffsäure. Löwig nahm zu 1 Th. wasserfreiem Alkohol $2\frac{1}{2}$ bis 3 Th. Brom, welches allmälig zugesetzt wurde; wenn ein neuer Zusatz kein Kochen mehr verursachte, wurde das übrige auf einmal zugesetzt und die Masse bis zu $\frac{1}{8}$ Rückstand abdestillirt. In dem Destillationsgefäfs blieb dann eine ölartige Flüssigkeit, welche sich nach einigen Tagen in zwei Schich-

*) Annalen der Pharm. III. 288.

ten trennte. Die obere davon war Bromal, analog Liebig's Chloral, die untere schwerer Bromäther, beide verunreinigt durch Ameisensäure und Bromwasserstoffsäure. In der ersten, anfänglich leeren Flasche hatten sich ebenfalls zwei Flüssigkeits-Schichten angesammelt. Die obere war Bromal, die untere Bromwasserstoffäther. In seinem rohen Zustand war dieser von aufgelöstem Brom röthlich gefärbt, konnte aber durch kaustisches Kali und selbst durch Wasser entfärbt werden. Nach einigen Tagen setzte er alsdann einen weifsen, festen Körper ab, von welchem nach der Destillation des Aethers noch etwas mehr zurückblieb. Dieser feste Körper ist ein Bromkohlenstoff. Der destillirte Aether hat einen angenehmen, süfsen, etwas brennenden und lange anhaltenden Geschmack, und einen durchdringenden, ätherartigen Geruch. Er läfst sich schwer entzünden und verbrennt mit einer grünen Flamme und dem Geruch nach Bromwasserstoffsäure. In Dampfform durch eine glühende Röhre geleitet, wird er in ölbildendes Gas und Bromwasserstoffsäure zersetzt. Sein spec. Gewicht ist 1,40. Er löst sich nur unbedeutend in Wasser auf, vermischt sich aber mit Alkohol und gewöhnlichem Aether nach allen Verhältnissen. Bromwasserstoffäther.

Vom schweren Bromäther wird das Bromal auf dieselbe Weise, wie das Chloral, durch Schwefelsäure befreit. Es ist eine ölige, wasserklare Flüssigkeit, die auf Papier einen verschwindenden Fettflecken macht. Sein spec. Gew. ist 3,34. Sein Siedepunkt liegt über +100°. Es destillirt unverändert über. Es hat einen eignen, zum Thränen reizenden Geruch, einen scharfen, brennenden und anhaltenden Geschmack. Es löst sich in Wasser, Alkohol, Aether, und ist völlig neutral. Es löst Phos- Bromal.

phor und Schwefel auf, verbindet sich mit Brom, wird von Chlor und von rauchender Salpetersäure, aber nicht von Schwefelsäure zersetzt. Von den Basen wird es leicht zersetzt, aber nur unter Mitwirkung des Wassers, gerade so wie das Chloral, in Bromür, ameisensaures Salz und einen eignen Bromkohlenstoff, $C^2 Br^5$. Es besteht aus Brom 84,54, Kohlenstoff 9,71 und Sauerstoff 5,75 $= C^9 Br^{12} O^4$, hat also dieselbe Zusammensetzung wie das Chloral. Welche rationelle Formel dieser Art von Verbindungen zukomme, ist gegenwärtig schwer einzusehen.

Mit Wasser kann es sich zu einem krystallisirten Körper verbinden. Wird es mit etwas Wasser vermischt 8 bis 10 Tage lang stehen gelassen, so erhält man schöne grofse Krystalle von der Form des Kupfervitriols. Denselben Körper erhält man, wenn man Bromal neben ein Gefäfs mit Wasser unter eine Glocke stellt. Es verwandelt sich dabei zuletzt gänzlich in Krystalle. Diese sind so leicht schmelzbar, dafs sie schon von der Wärme der Hand flüssig werden. Sie enthalten unverändertes Bromal, nach dem sie schmecken und riechen. Concentrirte Schwefelsäure entzieht ihnen das Wasser und scheidet das Bromal ab. Sie bestehen aus 1 Atom Bromal und 1 Atom Wasser. Mit mehr Wasser scheinen sie sich nicht verbinden zu können. Etwas Analoges mit der durch Wasser bewirkten Veränderung des Chlorals hat Löwig nicht angeführt.

Bromkohlenstoff. Der Bromkohlenstoff, der durch Zersetzung des Bromals mit einer wasserhaltigen Basis entsteht, wird davon abdestillirt und mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, um ihn wasserfrei zu erhalten. Er ist eine aromatisch und angenehm riechende, süfs schmeckende Flüssigkeit von 2,10 spec. Gewicht. In Wasser ist er wenig löslich, welches jedoch sei-

nen Geruch und Geschmack annimmt. Löslich in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen. Entzündlich; nicht zersetzbar durch Kalium, welches sich jedoch in seinem Dampf entzündet und verbrennt, unter Abscheidung von Kohle. Sein Dampf wird durch glühende Metalle und Metalloxyde zersetzt. Er besteht aus 34,04 Brom und 5,86 Kohlenstoff $=C^2Br^5$.

Producte der Essiggährung.

Die neue Methode, eine so beschleunigte Essiggährung zu bewirken, daſs eine gehörig gemischte spirituöse Flüssigkeit innerhalb 24 Stunden in Essig verwandelt wird, welche Methode lange ein Geheimniſs war, welches der Erfinder und Verbesserer an Fabrikanten verkaufte, ist nun bekannt gemacht worden *). Sie besteht darin, daſs die Flüssigkeit, die mit einer zur Essiggährung disponirenden Substanz, aus Kartoffeln oder Erdäpfeln, versetzt ist, langsam über Hobelspähne flieſsen gelassen wird, die sich in einem groſsen Gefäſse, einem Fasse, befinden, worin gleichzeitig Luftwechsel statt finden kann. Die Flüssigkeit, indem sie gleichförmig über die Oberfläche der Hobelspähne verbreitet wird, wird dadurch gänzlich in Oberfläche verwandelt, und oxydirt sich auf Kosten der Luft mit einer solchen Schnelligkeit, daſs die Temperatur in dem Apparat bis auf $+34^\circ$ à 36° steigt, wobei es jedoch eine Bedingung ist, daſs auch die Temperatur der umgebenden Luft höher als die gewöhnliche sei. Während oben in das Gefäſs ein Strahl der spirituösen Flüssigkeit auf die Hobelspähne läuft, flieſst unten beständig fertiger Essig ab.

Hr. Pasch hat von der schwedischen Regierung

---

*) Wagenmann in Poggendorff's Annal. XXIV. 549, und vollständiger in Mitscherlich's Lehrbuch der Chemie, I. 433.

ein ausschliefsliches Privilegium auf eine von ihm erfundene Methode, aus den Producten der Holz-Destillation reinen Essig zu bereiten, erhalten. Diese Methode übertrifft alle anderen bis jetzt versuchten an Leichtigkeit der Ausführung und vollkommner Reinheit des Products. Sie ist eigentlich ein technischer Gegenstand und gehört in Hrn. Pasch's technologischen Jahresbericht.

Essiggeist. Dumas *) hat, auf Veranlassung der im vorigen Jahresbericht, p. 304., angeführten Analyse von Liebig, den Essiggeist einer neuen Analyse unterworfen, und findet ihn nun ganz so zusammengesetzt, wie Liebig. Er fand, dafs verwitterte essigsaure Baryterde, $\dot{B}a\bar{A}+\dot{\dot{H}}$, der trocknen Destillation ausgesetzt, 72,2 kohlensaure Baryterde, 1,2 Kohle, 18,3 Essiggeist, 6,6 Wasser und 1,7 Gase (nebst Verlust) gibt. In völlig reinem Zustand in Gas verwandelt, hat dieser Essiggeist 2,9989 bis 3,006 spec. Gewicht, was mit der gefundenen Zusammensetzung übereinstimmt. Dumas bemerkt, dafs der Essiggeist, dessen Zusammensetzung mit C^3H^6O ausgedrückt wird, Essigsäure sei, von der 1 Atom Kohlensäure weggegangen ist $=C^4H^6O^3-CO^2$, woraus also seine Bildung aus essigsauren Salzen, deren Basis kohlensauer zurückbleibt, leicht zu verstehen sei. Eine andere rationelle Formel für diesen Körper, als C^3H^6+O, läfst sich noch nicht mit Wahrscheinlichkeit vorschlagen.

Nancysäure. Braconnot **) hat die saure Flüssigkeit untersucht, in welcher die französischen Gerber die Häute schwellen und die sie Jusée nennen. Sie wird erhalten, indem die vom Gerbstoff extrahirte Rinde,

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. 208.

**) A. a. O. L. 376.

mit Wasser angerührt, einige Zeit lang liegen bleibt. Sie ist eine braune Flüssigkeit, zuweilen so sauer wie Essig. Bei der Destillation gibt sie verdünnte Essigsäure, und aus dem zur Syrupsconsistenz eingedampften Rückstand krystallisirte ein Salz, welches den gröfsten Theil der in dieser Flüssigkeit enthaltenen Salze ausmachte. Dieses Salz besteht hauptsächlich aus nancysaurer Kalkerde, gemengt mit etwas Talkerdesalz derselben Säure. Braconnot gibt einige Vorschriften, wie man aus der Jusée die Säure ausziehen und reinigen soll; und führt ferner an, dafs bei der trocknen Destillation aus der Nancysäure eine andere Säure entsteht, welche krystallisirbar ist und andere Salze gibt, als die Nancysäure.

Quellsäure u. Quellsatzsäure.

In der mineralogischen Abtheilung habe ich erwähnt, dafs ich in dem Wasser der Porla-Quelle in Ostgothland zwei Körper organischen Ursprungs, die ich Quellsäure und Quellsatzsäure (Acid. crenicum und apocrenicum von χρηνη Quelle) genannt, gefunden habe. Ich werde hier in der Kürze einige Worte über ihre Darstellung und Eigenschaften angeben. Der Ocker, welcher aus dem Porlawasser niederfällt *), wird im Kochen mit kaustischem Kali behandelt, bis er seine ursprüngliche, fein vertheilte Beschaffenheit in das flockige Ansehen des frisch gefällten Eisenoxydhydrats umgeändert hat. Man filtrirt nun und wäscht das Eisenoxyd aus. Es hält jedoch noch eine Portion Quellsäure zurück, die sich nicht vollständig mit Alkali ausziehen läfst. Die ablaufende Flüssigkeit ist dunkelbraun. Sie wird mit Essigsäure gesättigt, die man in geringem Ueberschufs

*) Auch in den Ockern aus anderem Wasser habe ich diese Säuren gefunden.

zusetzt, und diese Flüssigkeit nun mit einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd vermischt, so lange der sich bildende Niederschlag braun ist oder es nach wenigen Augenblicken wird. Derselbe ist quellsatzsaures Kupferoxyd, welches in verdünnter Essigsäure unlöslich ist. Die Lösung wird filtrirt, mit kohlensaurem Ammoniak gesättigt und ferner mit essigsaurem Bleioxyd niedergeschlagen, wobei sich ein grauweifser, in's Grüne ziehender Niederschlag von quellsaurem Kupferoxyd bildet. Nachdem man einen Ueberschufs des Fällungsmittels zugesetzt hat und das Gemische bei +60° bis 80° einige Stunden lang digerirt, setzt sich noch mehr quellsaures Kupferoxyd ab. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und darauf mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Dabei nehme man so wenig Wasser wie möglich, weil, wenn die Flüssigkeit sehr verdünnt ist, man eine braune Masse erhält, die durch das Filtrum geht und sich auch für sich nicht klärt, wenn sie nicht abgedampft wird, wodurch aber alsdann die Auflösung kupferhaltig wird. Die abfiltrirte Säure ist dunkelgelb. Sie wird im luftleeren Raum zur Trockne verdunstet, in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, welcher ein quellsaures Salz, gewöhnlich von Kalkerde, ungelöst läfst, und die Alkohollösung wieder im leeren Raum abgedampft. Hierbei bleibt eine braune, firnifsartige, harte Masse zurück. Die braune Farbe ist jedoch nicht der Säure eigenthümlich, sondern rührt von einer Portion Quellsatzsäure, die, theils ursprünglich eingemengt war, theils sich durch Einflufs der Luft aus der Quellsäure gebildet hat. Um dieselbe wegzunehmen, wird die Säure in Wasser gelöst, und zu dieser Auflösung in kleinen Antheilen nach einander essigsaures Bleioxyd gesetzt, so lange der anfänglich weifse Niederschlag nach einer Weile braungelb wird. Wenn

diefs nicht mehr geschieht, wird die Flüssigkeit abfiltrirt und die Quellsäure mit basischem essigsauren Bleioxyd ausgefällt. Der Niederschlag ist weifs, mit einem schwachen Stich in's Gelbe. Er wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und die Säure, die nun kaum gelblich gefärbt ist, im luftleeren Raum abgedampft. Es bleibt eine anfänglich harte, durchsichtige, schwach gelbe, nicht im Geringsten krystallinische Masse zurück, die später weiter austrocknet und in allen Richtungen zerspringt, so dafs sie undurchsichtig wird und wie krystallisirt, zugleich aber auch viel gelber aussieht. Diefs ist der reinste Zustand, in dem ich die Quellsäure erhalten habe. Sie hat keinen Geruch, der nicht einem Rückstand von Alkohol zugeschrieben werden könnte; ihr Geschmack ist bei der ersten Berührung mit der Zunge deutlich sauer, hintennach aber rein zusammenziehend; sie röthet stark Lackmuspapier, löst sich leicht sowohl in Wasser als in absolutem Alkohol, wird allmälig beim Zutritt der Luft zersetzt, indem sie sich dunkel färbt und nun Quellsatzsäure enthält. Ihre Lösung in Wasser schmeckt nicht sauer, sondern blofs zusammenziehend, röthet aber stark Lackmuspapier.

Mit den Salzbasen bildet sie eigene Salze. Mit Kali, Natron und Ammoniak gibt sie völlig neutrale Salze, die zu braunen, extractartigen Massen, ohne die geringsten Spuren von Krystallisation, eintrocknen. Das Ammoniaksalz wird dabei sauer und röthet dann Lackmuspapier. Diese Salze sind in wasserfreiem Alkohol völlig unlöslich, und nur etwas löslich in wasserhaltigem. Das Kali- und Natronsalz geben bei der trocknen Destillation eine alkalische Flüssigkeit, die kohlensaures Ammoniak enthält, woraus also hervorgeht, dafs diese Säure Stickstoff enthält. Die alkalischen Salze werden selbst

schon während der Sättigung dunkler, so dafs die Lösung braun wird. Man kann sie indessen einigermaafsen farblos erhalten, wenn zu einer Lösung von essigsaurem Kali in Alkohol eine Lösung von Quellsäure in Alkohol gemischt wird, wobei sich das Salz in weifsen, etwas gelblichen, in der Luft dunkler werdenden Flocken niederschlägt. Auch durch Thonerdehydrat, womit man das Salz digerirt, kann die braune Farbe weggenommen werden. Die quellsauren Salze mit den alkalischen Erden sind in Wasser löslich, jedoch nur schwerlöslich. Sie bilden nach dem Abdampfen eine firnifsartige Masse. Die Quellsäure fällt das essigsaure Bleioxyd mit weifser oder weifsgelber Farbe, das essigsaure Kupferoxyd mit grünlichweifser Farbe. Mit Eisenoxydul gibt sie ein lösliches Salz, fällt aber das Eisenoxyd, selbst aus dessen neutralem schwefelsauren Salz. Der Niederschlag ist weifs, in's Graurothe, und löslich in kaustischem Ammoniak.

Die *Quellsatzsäure* wird, unter denselben Vorsichtsmaafsregeln, vermittelst Schwefelwasserstoffgas aus dem quellsatzsauren Kupferoxyd erhalten. Sie hat eine braune Farbe, schmeckt adstringirend und nicht sauer, röthet aber Lackmus. Sie verbindet sich mit Quellsäure und ist dann viel löslicher. Aus dieser mit Alkali gesättigten Verbindung kann die Quellsatzsäure vollkommen durch Digestion mit Thonerdehydrat, gefällt werden, so dafs die Flüssigkeit dann nur quellsaures Alkali enthält und die Lösung nur gelb bleibt. Die Quellsatzsäure ist in reinem Wasser und in wasserfreiem Alkohol löslich, wiewohl erst nach längerer Einwirkung. In beiden ist sie aber schwer löslich. Aus der wäfsrigen Lösung wird sie durch Salzsäure und durch Salmiak gefällt. Sie bildet dann dunkelbraune Flocken, die sich beim

Auswaschen wieder auflösen. Mit den Alkalien gibt sie schwarze, neutrale Salze, die einem eingetrockneten Pflanzenextract gleichen und in Alkohol, selbst wasserhaltigem, vollkommen unlöslich sind. Das Ammoniaksalz wird beim Verdunsten sauer. Die Erdsalze sind viel schwerlöslicher als die quellsauren. Mit Eisenoxydul gibt sie ein lösliches, mit Eisenoxyd ein unlösliches Salz, welches jedoch von kaustischem Ammoniak, und theilweise auch von kaustischem Kali aufgelöst wird. Die quellsatzsauren Salze geben, wie die quellsauren, bei der trocknen Destillation Ammoniak. Im Allgemeinen scheint sich die Quellsatzsäure zur Quellsäure wie ein Extractabsatz zum Extract zu verhalten, woher der Name Acidum apocrenicum.

Diese Säuren stammen ganz und gar von zerstörten organischen Stoffen her. Sie sind in zu Pulver zerfallenem Holz und in der Erde enthalten, und sie scheinen das zu sein, was man im Allgemeinen Extractivstoff des Wassers genannt hat. Säuren, die ihnen sehr ähnlich, wenn nicht mit ihnen identisch sind, erhält man, wenn Humus, Holzkohle, Roheisen u. dergl. mit Salpetersäure behandelt wird. In Betreff der Details verweise ich auf meine Abhandlung in den K. Vet. Acad. Handl. för 1833 *).

Petroleum.

De Saussure **) hat einige mit der gereinigten Naphta von Amiano angestellte Versuche bekannt gemacht. Ihr spec. Gewicht ist bei +16=0,753. Ihr Siedepunkt ist +70°, steigt aber allmälig bis zu +89°, ehe er fix wird. Sie ist also ein Gemische von mehreren Körpern. In wasserfreiem Alkohol ist sie nach allen Verhältnissen löslich; aber Spiri-

*) Poggend. Annalen, XXIX. 1.
**) Annales de Ch. et de Ph. XL. 230.

tus von 0,835 spec. Gew. löst bei +21° nur 0,14 auf. Als ihr Dampf durch eine mit Eisendrehspähnen gefüllte glühende Porzellanröhre geleitet wurde, schied sich Kohle aus, und es bildete sich ein brennbares Gas, welches aus 52,2 p. c. Kohlenstoff, 41,4 p. c. Wasserstoff und 6,4 p. c. Sauerstoff bestand. Hieraus leitet Saussure für diese Naphta folgende Zusammensetzung ab: Kohlenstoff 84,65, Wasserstoff 13,31, Sauerstoff 2,04. Zugleich enthielt sie eine Spur von Schwefel. Dieses analytische Resultat möchte jedoch keinen Anspruch auf Vertrauen machen können, wenigstens nicht in Betreff des Sauerstoffgehalts.

Dumas hat eine Naphta petrolei analysirt, die er zusammengesetzt fand aus:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	86,40	87,83	3	88,2
Wasserstoff	12,70	12,30	5	11,8.

Das spec. Gewicht ihres Gases fand er 2,83. Berechnet aus dem Gewichte der Bestandtheile in Gasform, condensirt von 8 Volumen zu 1, würde es 2,870 sein. Diese Uebereinstimmung ist leidlich, dafs sich aber die Analysen der Formel mehr genähert hätten, wäre mit Recht zu wünschen gewesen.

Producte der trocknen Destillation. Wachsöl.

Ettling *) hat das Wachsöl untersucht, nachdem es von Paraffin und Margarinsäure, die ihm die Eigenschaft zu erstarren ertheilen, befreit war. Das rohe Wachsöl wurde mit 4 Th. Wassers umdestillirt, bis die Hälfte übergegangen war, das Destillat vom Wasser abgenommen und mit etwas Kalihydrat, welches einen braunen Stoff auszieht, in Berührung gelassen. Darauf wurde es mit Chlorcalcium destillirt und rectificirt. Es ist nun ein blafsgelbes, aro-

*) Annalen der Pharmacie, II. 263.

matisch, nicht brenzlich riechendes Oel, von anfangs mildem, hintennach anhaltend fremdem Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 0,7502, und sein Siedepunkt +137°. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.			At.	Berechnet.
Kohlenstoff	84,19	85,374	85,535	1	85,965
Wasserstoff	13,93	14,403	14,224	2	14,035
Sauerstoff	1,88	0,223	0,241.		

Da dieser Sauerstoffgehalt wohl schwerlich als wesentlich betrachtet werden kann, so wäre dieses Oel wieder eine neue, vermuthlich polymerische Form von CH.

Bei Fortsetzung seiner interessanten Untersuchungen über die Destillationsproducte organischer Körper hat Reichenbach, aufser den in vorhergehenden Jahresberichten erwähnten Stoffen noch mehrere andere neue entdeckt *). Es glückte ihm namentlich, einen Stoff zu isoliren, der besonderes Interesse darbietet, wegen seiner längst bekannten ökonomischen Anwendung zum Räuchern des Fleisches, wiewohl er für sich bis jetzt unbekannt war. Reichenbach hat ihn *Kreosot* genannt (von κρεας Fleisch, im Genitiv contrahirt zu κρεως, und σωζω, ich bewahre), weil er den mumifierenden Bestandtheil der Holzsäure ausmacht. Im Holzessig von Buchenholz sind ungefähr $1\frac{1}{2}$ Procent davon enthalten, aber der Theer von demselben Holz enthält 20 bis 25 p. c. Aufserdem ist dieses Kreosot in allen Destillationsproducten von Thier- und Pflanzenstoffen enthalten. Seine Abscheidung aus dem Holzessig oder Theer ist ein langwieriger und verwickelter Prozefs. Der Holzessig wird bis zu +70° à 80° erhitzt, und bei dieser Temperatur vollkommen mit Kreosot.

*) N. Journ. der Ch. u. Ph. VI. 301.

Glaubersalz, am besten verwittertem, gesättigt. Sobald diefs der Fall ist, scheidet sich das vorher aufgelöst gewesene Pechöl auf die Oberfläche ab und wird abgenommen. Aus diesem oder dem Theer wird alsdann das Kreosot folgendermaafsen bereitet: Der Theer wird erst so weit umdestillirt, bis dafs ungefähr 56 Procent übergegangen sind, worauf man die Destillation unterbricht. Das Destillat besteht meist aus zwei Schichten öliger Flüssigkeit, zwischen denen sich eine Schicht sauren Wassers befindet. Die untere Schicht enthält das Kreosot. Sollte man keine zwei Schichten bekommen haben, so wird das Destillat umdestillirt, und was übergeht in einzelnen Portionen aufgesammelt. So lange es auf Wasser schwimmt, enthält es Eupion, sobald es unterzusinken anfängt, enthält es Kreosot und wird dann besonders genommen. Sobald sich ein grauer Dampf zeigt, wird die Destillation beendigt, weil dann Paraffin überzugehen anfängt.

Das Destillat wird warm mit kohlensaurem Kali vermischt, so lange ein neuer Zusatz beim Umschütteln Aufbrausen bewirkt. Nach dem Erkalten wird das Oel abgeschieden und wiederum destillirt, mit der Vorsicht, dafs es nicht anbrenne. Was zuerst kommt, ist eupionhaltig und schwimmt auf Wasser; es wird weggenommen. Was untersinkt wird aufgefangen. Man darf nicht zur Trockne destilliren. Das Destillat wird nun mit verdünnter Phosphorsäure geschüttelt, welche Ammoniak daraus aufnimmt. Die Flüssigkeit mufs nach lange fortgesetztem Schütteln noch sauer sein; das Oel wird abgegossen, gewaschen und abermals über eine frische Portion verdünnter Phosphorsäure destillirt. Das Destillat wird mit einer kaustischen Kalilauge von 1,12 spec. Gew. behandelt, wobei sich das Kreosot auflöst und ein

Rückstand von Eupion abscheidet. Dieser wird abgenommen, die Flüssigkeit dann langsam zum Kochen erhitzt und langsam erkalten gelassen. Sie wird dabei braun, dadurch dafs sie Sauerstoff aufsaugt und eine eingemengte fremde Materie zerstört wird. Alsdann wird das Kreosot durch Schwefelsäure niedergeschlagen, mit Wasser ausgewaschen, von Neuem in kaustischem Kali aufgelöst und erhitzt, wiederum niedergeschlagen, und diefs so lange wiederholt, als es noch von kaustischem Kali braun wird. Nach der letzten Ausfällung wird es mit Wasser gewaschen, bis es nicht mehr Lackmus röthet, und dann über ganz wenig Kalihydrat destillirt, indem man abbricht, so wie sich der Rückstand in der Retorte zu färben anfängt. Das Destillat ist nun das Kreosot. Das erste, was übergeht, ist etwas wasserhaltig, was nachher kommt, ist wasserfrei.

Reichenbach hat die Eigenschaften des Kreosots mit solcher Ausführlichkeit untersucht, dafs wohl wenige Körper so vollständig gekannt sein möchten. Es ist eine klare, farblose, ölig dickfliefsende, völlig neutrale Flüssigkeit, von einem durchdringenden, unangenehmen Geruch, der an den von geräuchertem Fleisch etwas erinnert, und einem beifsenden Geschmack, indem es da, wo es die Zunge berührt, sie desorganisirt, und alsdann nach der Vermischung mit dem Speichel süfslich schmeckt. Auch auf anderen Theilen des Körpers wird die Oberhaut davon zerstört und löst sich nach einiger Zeit ab. Es bricht das Licht ungefähr wie Schwefelkohlenstoff. Sein spec. Gew. ist bei +20° =1,037; sein Siedepunkt +203°. Es ist ein Nichtleiter der Elektricität; auf Papier macht es einen verschwindenden Fettfleck. Durch ein glühendes Rohr geleitet, wird sein Dampf zersetzt; es gibt Naphtalin, Kohle und eine eigene

fette, nicht weiter untersuchte Substanz. Ohne Docht ist es schwer entzündlich, verbrennt aber dann mit klarer, rußsender Flamme. In der Luft verändert es sich nicht, verharzt sich aber leicht durch oxydirende Mittel, durch Salzbilder, Salze von Eisenoxyd, Platinoxyd, durch Chlorgold, Mangansäure etc. Von Salpetersäure wird es mit einer an Explosion gränzenden Heftigkeit oxydirt. Es löst Schwefel auf, besonders in der Wärme; beim Erkalten krystallisirt der Schwefel heraus. Auch Phosphor löst es auf; die in der Wärme gesättigte Auflösung ist dunkelgelb und bleibt beim Erkalten klar. Im Kochen löst es Selen auf, welches sich beim Erkalten wieder niederschlägt. Kalium oxydirt sich darin. Das wasserfreie Kali löst sich in Kreosot auf, welches sich dadurch verdickt, aber vom Kali wieder abdestillirt werden kann. Dasselbe ist mit Natrium der Fall. Mit Wasser geschüttelt, nimmt das Kreosot bei +20° $\frac{1}{10}$ seines Gewichts davon auf, und das Wasser löst auf 100 Th. nur $1\frac{1}{4}$ Th. Kreosot auf. Bei +100° löst es $4\frac{1}{2}$ Th. auf, wovon sich beim Erkalten wieder $3\frac{1}{4}$ Th. ausscheiden. Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff vermischen sich mit dem Kreosot nach allen Verhältnissen. Schwefelsäure färbt sich damit roth, rothbraun und in der Wärme zuletzt schwarz, unter Zersetzung. Von verdünnten Säuren wird es etwas aufgelöst. Essigsäure vermischt sich nach allen Verhältnissen damit. Verdünnte Essigsäure löst in der Kälte 6 Procent, und in der Wärme 10 p. c. Kreosot auf. Mit Kali verbindet es sich. Wie erwähnt, löst es wasserfreies Kali auf, und mit geschmolzenem Kalihydrat zusammengebracht, löst es eine Portion wasserfreies Kali auf, während wasserhaltigeres Kalihydrat abgeschieden wird. Auch in Auflösung verbindet sich das Kali mit Kreosot,

und

und ist die Flüssigkeit bis zu einem gewissen Grade concentrirt, so setzt sie nach einiger Zeit Kreosotkali in glänzenden, perlmutterartigen Blättern ab. Diese Verbindung ist leichtschmelzbar, und gleicht in geschmolzenem Zustand einem Oel. Ist die Kalilauge sehr über 1,38 concentrirt, so scheidet sich die Verbindung in Gestalt eines öligen Liquidums ab, welches sich allmälig mit Krystallen erfüllt. Natron verhält sich eben so damit. Auch von Ammoniak wird es aufgelöst. Alle diese Verbindungen mit Alkali saugen allmälig Sauerstoff auf und färben sich gelb, indem das Kreosot zerstört wird. Aus einer Kali-Lösung, worin ein Theil des Kali's mit Schwefelsäure gesättigt ist, schlagen sich perlmutterglänzende Schuppen von schwefelsaurem Kali in chemischer Verbindung mit Kreosotkali nieder. Mit Kalkhydrat verbindet es sich zu einer schmierigen Masse, die bald erstarrt und ein rosenrothes Pulver bildet. Mit Barythydrat bildet es eine schmierige, durchsichtige Masse, die nicht so leicht trocknet. — Als Lösungsmittel betrachtet, löst das Kreosot, besonders in der Wärme, auf: Borsäure, die meisten krystallisirten Pflanzensäuren, und vor allen Kohlenstickstoffsäure, Kupferoxyd (welches eine braune Lösung gibt), eine Menge Salze, besonders essigsaure, einige salpetersaure Metallsalze, Chlorcalcium, vegetabilische Salzbasen, fette Oele, Campher, Harze, Farbstoffe, selbst Indigo, der von Alkohol in Flocken, und von Essigsäure in Krystallen gefällt wird. Mehrere dieser Substanzen krystallisiren aus der Auflösung in Kreosot, wie aus Wasser. Dagegen löst es nicht Salpeter, Salmiak, Borax, schwefelsaures Kali etc., nicht Zucker, Gummi, Stärke, Cautschuck, das nicht einmal darin aufquillt. Am merkwürdigsten von allen ist sein Verhalten zu den eiweißar-

tigen Bestandtheilen des Blutes. Von reinem Kreosot werden Eiweifs und Farbstoff sogleich zu einem Klumpen coagulirt, langsamer von seiner wäfsrigen Auflösung, und alsdann faulen diese Substanzen nicht mehr. Faserstoff und Fleisch, einige Zeit lang in eine wäfsrige Auflösung von Kreosot gelegt und dann herausgenommen, faulen, selbst in warmer Sommerluft, nicht mehr, sondern trocknen allmälig ein, und sind dann so zu sagen geräuchert; die Quantität von Kreosot, welche diese Wirkung hervorbringt, ist äufserst gering. Faules Fleisch, mit einer wäfsrigen Kreosotlösung bestrichen, verliert nicht seinen faulen Geruch, trocknet aber dann ein, ohne weiter zu faulen. Lebende Pflanzen werden von der Kreosotlösung sehr schnell getödtet. Reichenbach führt dabei an, dafs es, bei bösartigen Geschwüren, Knochenfrafs u. dergl. angewandt, eine Heilkraft gezeigt habe, die alle Erwartung übersteige.

Nach einer privatim mitgetheilten Analyse von Liebig besteht das Kreosot aus 75,56 Kohlenstoff, 7,78 Wasserstoff und 16,66 Sauerstoff.

Picamar. Unter diesen Destillationsproducten hat Reichenbach *) noch einen anderen Stoff entdeckt, den er *Picamar* (von Pix und amarum), oder Theerbitter nennt, und der sich durch einen besonders bitteren Geschmack auszeichnet. Er ist ein dickfliefsendes, farbloses Oel, von schwachem Geruch, 1,095 spec. Gewicht, welches bei +270° siedet und nicht bei —16° erstarrt. Man erhält es, wenn der bei der trocknen Destillation von Laubholz erhaltene Theer destillirt und das Destillat dergestalt fractionirt wird, dafs der in der letzten Hälfte übergehende Theil, der zwischen 0,9 und 1,15 spec. Gewicht hat

---

*) Privatim mitgetheilt.

aufgefangen wird. Es wird in seinem 8fachen Gewichte einer kaustischen Kalilauge von 1,16 spec. Gew. aufgelöst und einige Tage lang an einer kühlen Stelle stehen gelassen, wobei allmälig Picamarkali anschiefst, und mehr als die Hälfte der Flüssigkeit anfüllt. Man giefst die Flüssigkeit ab und prefst die Krystalle aus, die man noch mehrere Male durch Wiederauflösung in warmer Kalilauge umkrystallisirt, worauf sie durch Salzsäure zersetzt werden. Hierdurch erhält man ein Oel, welches man überdestillirt und welches das Picamar ist. Es ist hinlänglich unterschieden von Kreosot, dessen wäfsrige Lösung süfslich und nach Rauch schmeckt, während jenes bitter schmeckt; auch zeichnet es sich durch seine Eigenschaft aus, sich mit kaustischem Alkali zu verbinden und sogleich daraus zu krystallisiren, wenn die Lauge etwas concentrirt ist. Wasser löst kaum $\frac{1}{1000}$ davon auf. Es wird nicht von Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff aufgelöst, vermischt sich nicht mit Eupion, wohl aber mit fetten und flüchtigen Oelen. Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird es aufgelöst, von Wasser daraus niedergeschlagen. Von kochender Schwefelsäure wird es zersetzt. Verdünnte Säuren verbinden sich nicht damit, mit Ausnahme der Essigsäure, die grofse Verwandtschaft zu ihm hat. In der Kälte löst es auf: Brom, Jod, Schwefel und Phosphor, mit Hülfe der Wärme Selen; Kalium oxydirt sich darin unter Gasentwickelung. Goldchlorid wird davon hochblau gefällt; Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd, die man hineinlegt, werden sehr schnell davon reducirt. Im Kochen löst es Borsäure und verschiedene krystallisirte Säuren organischen Ursprungs auf; es löst Harze, Campher, aber nicht Cautschuck. Zu starren Fetten hat es wenig Verwandtschaft; nachdem sie damit zu-

sammengeschmolzen waren, scheiden sie sich wieder beim Erkalten aus. Es löst ferner vegetabilische Salzbasen und mehrere ihrer Salze auf. Es vermischt sich mit Kreosot. Mit Blutwasser vermischt, bildet sich ein pulverförmiger Niederschlag, und nicht, wie mit Kreosot, ein zusammenhängender Klumpen.

Naphtalin. Von Laurent *) ist eine Bereitungsart des Naphtalins aus Steinkohlentheer angegeben worden, welche die im vorigen Jahresbericht, p. 308., mitgetheilte Angabe von Brocke bestätigt. Steinkohlentheer wurde destillirt, bis die Hälfte übergegangen war, und durch das so erhaltene Steinkohlenöl 4 Tage lang ein Strom von Chlorgas geleitet. Es entwickelte sich dabei Salzsäuregas, welches grofsentheils in einer Vorlage condensirt werden konnte, indem sich darin eine saure, weinrothe Flüssigkeit ansammelte. Nach beendigter Operation war das Oel schwarz wie Theer. Es wurde mit Wasser gewaschen, welches Salzsäure nebst einer anderen Substanz auszog, die von Ammoniak in Gestalt weifser Flocken gefällt wurde, welche sich nach einigen Augenblicken zu grünen Kugeln von starkem, anhaltendem Geruch vereinigten. Sie wurde nicht weiter untersucht. Das schwarze Oel wurde dann destillirt, bis sich die Masse in der Retorte in eine poröse Kohle zu verwandeln anfing. Das übergegangene Oel wurde in einer Kältemischung bis zu -10° abgekühlt, und setzte eine grofse Menge Naphtalin ab, welches abfiltrirt, ausgeprefst, und durch Auflösen in kochendem Alkohol und Krystallisiren gereinigt wurde. Die Quantität war so bedeutend, dafs Laurent glaubt, es könne zu sehr geringem Preis bereitet werden. Er macht es wahrscheinlich, dafs das

*) Annales de Ch. et de Ph. XLI. 214.

Naphtalin reichlicher aus altem, als aus frischem Steinkohlentheer erhalten werde; auch hat Connel *) Naphtalin, wahrscheinlich mit der Länge der Zeit gebildet, in grofsen Krystallen in einer alten, lange ungebrauchten Gasbeleuchtungsanstalt gefunden. Laurent hat das Naphtalin in Dumas's Laboratorium analysirt, und hat es aus 93,90 Kohlenstoff und 6,10 Wasserstoff zusammengesetzt gefunden, also übereinstimmend mit Faraday's Resultat, entsprechend der Formel $C^5 H^4$.

Nachher hat Dumas **) selbst, um Laurent's Analyse zu bestätigen, noch einige hierher gehörige Versuche hinzugefügt. Nach ihm schmilzt das Naphtalin bei +79°.und kocht bei +212°. Das spec. Gewicht seines Gases ist 4,528. Wenn das Naphtalin aus 5 Volumen Kohlenstoff und 4 Vol. Wasserstoff, condensirt zu 1 Volumen, besteht, so wiegt das Gas 4,489 und sein Atom 407,149. Im vorhergehenden Jahresbericht erwähnte ich Oppermann's Analyse des Naphtalins, nach der es aus $C^3 H^2$ bestehen würde, was auf dieselbe Quantität Wasserstoff 1 Atom Kohlenstoff weniger ausmacht. Im procentischen Resultat ist diefs nur ein sehr geringer Unterschied, allein im spec. Gewicht des Gases ist der Unterschied so grofs, dafs nach $C^3 H^2$ das Gas nur 2,666, und nach $C^6 H^4$ 5,332 wiegt. Die Bestimmung des spec. Gewichts des Gases scheint also eine sichere Controle für die Entscheidung, welches von beiden das richtige ist, zu sein. Ferner hat Dumas das schon vorher von Laurent beobachtete, aber nicht erforschte Verhalten des Chlors zum Naphtalin untersucht. Es schmilzt im Chlorgas, erstarrt

---

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VI. 104.

**) Annales de Ch. et de Ph. L. 182.

aber bald wieder, und es entwickelt sich dabei eine gewisse Menge Salzsäure. Dumas führt an, dafs dieser Körper bei der Destillation, so wie auch mit Alkali, Erscheinungen darbiete, worüber er später Mittheilungen machen werde. Er fand ihn zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet
Wasserstoff	3,12	4	2,94
Kohlenstoff	44,69	5	45,00
Chlor	52,19	2	52,06,

was die rationelle Formel $C^5 H^4 + Cl$ gibt, also genau eine Verbindung von 1 Atom Naphtalin mit 1 Doppelatom Chlor. Da bei der Bereitung dieses Präparats das Chlor Wasserstoff weggenommen, ohne dafs sich Chlorkohlenstoff gezeigt hat, und ohne dafs in der neuen Verbindung ein Ueberschufs von Kohlenstoff gefunden wurde, so sucht Dumas hiermit seiner Analyse der Verbindung von Chlor mit ölbildendem Gas, die, wie im vorigen Jahresbericht, p. 289., erwähnt ist, von der von Liebig abweicht, eine Bestätigung zu geben. Einem aufmerksamen Betrachter dieses Gegenstandes möchte es indessen scheinen, als rechtfertige dieses Verhalten ein Mifstrauen in das Resultat des analytischen Versuchs, so lange bis entschieden sei, wohin der Kohlenstoff gekommen ist, den das Chlor vom Wasserstoff geschieden hat.

Naphtalinschwefelsäure.

Liebig und Wöhler *) haben die Naphtalinschwefelsäure einer Analyse unterworfen. Nach ihnen erhält man diese Säure am besten und ohne Verlust an Naphtalin, wenn man wasserfreie Schwefelsäure dazu anwendet. Die Masse schmilzt, färbt sich purpurroth und wird zuletzt schwarzgrün. Wenn sie

*) Poggend. Annalen.

nachher aufgelöst wird, scheidet sich kein freies Naphtalin ab, und es bildet sich beim Sättigen mit Baryt nur wenig schwefelsaurer, sondern hauptsächlich naphtalinschwefelsaurer Baryt. Bekanntlich sättigt die Schwefelsäure darin, wie bei den Wein- und Aetherschwefelsäuren, nur halb so viel Basis, wie im freien Zustand. Bei der Analyse des wasserfreien Barytsalzes wurde erhalten: schwefelsaurer Baryt 40,50, freie Schwefelsäure 13,92, Naphtalin (im Glühen zerstört) 45,58. Dafs dieses die Zusammensetzung des Naphtalins, nach Oppermann's Analyse, hatte, glaubten sie durch zwei Verbrennungsversuche zu finden, bei denen von 100 Th. Salz erhalten wurde: 43,4 Th. Kohlenstoff und 2,86 Th. Wasser, was jedoch einen Ueberschufs von 0,68 bei der Analyse gibt. Dumas benutzt diese Analyse, um zu beweisen, dafs seine oder Laurent's Analyse die richtigere sei, denn, sagt er, es verhält sich 13,92 : 45,58 wie sich das Gewicht von 1 Atom Schwefelsäure zu 16,41 verhält. Multiplicirt man aber das oben angeführte Atomgewicht 407,149 mit 4 (wie das des ölbildenden Gases, um in der Weinschwefelsäure das des Aetherins zu erhalten), so bekommt man 1628,596. Und in dem oben angeführten Beispiel vom Chlornaphtalin ist 52,19 : 47,81 = das Gewicht von 1 Doppelatom Chlor zu 405,56. Liebig und Wöhler dagegen geben die Zusammensetzung der Naphtalinschwefelsäure zu $4C^2H^3 + 2\dddot{S}$ an. In ihrer Abhandlung ist die Zahl 4 im ersten Glied vergessen. Durch Vergleichung ihres Resultats mit der Rechnung nach den beiden Formeln ist es indessen leicht einzusehen, dafs es die Ansicht von Dumas bestätigt, und dafs der Versuch unmöglich so schlecht ausgeführt sein kann, dafs nicht dadurch Oppermann's Analyse als vollkommen widerlegt betrach-

tet werden könnte, wenn anders das freie Naphtalin derselbe Körper ist, wie das mit der Säure verbundene. Hier die Vergleichung.

			Gefunden.		$4C^5H^4$		$4C^6H^4$
Baryt			26,58		26,670		24,576
Schwefelsäure			27,94		27,937		25,743
Naphtalin	Kohlenstoff	43,40	45,58	42,61	45,393	47,116	49,681.
	Wasserstoff	2,86		2,78		2,465	

Selten stimmen zwei Resultate besser, als die hier in den beiden ersten Columnen angeführten, überein, und man sieht, dafs der Fehler bei Liebig und Wöhler nur in der Rechnung liegt. Schon im vorigen Jahresbericht machte ich, bei Anführung von Oppermann's Analyse, auf den grofsen Unterschied in der Zusammensetzung der Naphtalinschwefelsäure aufmerksam, der aus der geringen Procent-Verschiedenheit zwischen seinem und Faraday's Resultat entsteht, mit dem Wunsche, dafs dieser Gegenstand durch eine Analyse der Naphtalinschwefelsäure entschieden werde, der nun auch erfüllt worden ist. Die Zusammensetzung der Naphtalinschwefelsäure ist also $\overset{:::}{S}+4C^5H^4$, und die des Barytsalzes $\dot{B}a+(\overset{:::}{S}+4C^5H^4)$.

Paranaphtalin.

Dumas *) hat noch einen anderen, im Oel vom Steinkohlentheer gefundenen Körper untersucht, den er Paranaphtalin nennt, weil er ihn aus Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben gegenseitigen Verhältnifs wie im Naphtalin zusammengesetzt findet. Die Darstellung desselben beschreibt Dumas folgendermaafsen: „Die Destillation des Steinkohlentheers kann man in 4 unterschiedene Epochen theilen. In der ersten bekommt man ein Oel, welches nur Naphtalin enthält; in der zweiten wird

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 186.

noch ein Oel erzeugt, welches aber sowohl Naphtalin als Paranaphtalin enthält, die sich durch Alkohol leicht trennen lassen; die dritte gibt ein zähes Destillat, welches meist aus Paranaphtalin und einer zähen Substanz besteht, wovon sich ersteres nur schwer trennen läfst; und die vierte endlich enthält, nebst den Producten der vierten, die rothgelbe Substanz, die sich bei allen Destillationen der Art zuletzt zeigt. Um das Paranaphtalin aus dem Destillat der zweiten Epoche zu erhalten, wird es bis zu —10° abgekühlt. Das Paranaphtalin schiefst dabei in Körnern an; man scheidet es ab und prefst es aus. Mit Alkohol zieht man nachher das noch rückständige Oel und Naphtalin aus, und reinigt alsdann das Paranaphtalin durch 2 bis 3 Mal wiederholte Sublimation. Aus den Producten der dritten und vierten Epoche scheidet man das Paranaphtalin mit der kleinsten möglichen Menge Terpenthinöls ab, welche Lösung man hernach bis zu —10° abkühlt, wobei das Paranaphtalin krystallisirt. Es wird mit Alkohol ausgewaschen und sublimirt."

Nach der Sublimation bildet das Paranaphtalin gewundene, blättrige Krystalle; es schmilzt bei +180° und kocht erst über 300°. Gleichwohl läfst es sich bei einer niedrigeren Temperatur, als wobei es schmilzt, sublimiren. Bei der ersten Sublimation hinterläfst es Kohle, die nachher jedesmal weniger wird. Sein Gas hat 6,741 spec. Gewicht. In Wasser, Alkohol und Aether ist es unlöslich. Von kochendem Alkohol wird es in geringer Menge aufgelöst, es scheidet sich aber beim Erkalten wieder in Flocken ab. Sein bestes Lösungsmittel ist Terpenthinöl. Von Schwefelsäure wird es in der Wärme zu einer schmutziggrünen Flüssigkeit aufgelöst. Ob es eine entsprechende Pararaphtalin - Schwefelsäure bilde,

scheint Dumas nicht untersucht zu haben. Von Salpetersäure wird es mit Heftigkeit angegriffen, es entwickelt sich Stickoxydgas, und es bleibt ein Rückstand, der wenigstens theilweise in zusammengewundenen Nadeln sublimirbar ist. — Nach der Analyse war es zusammengesetzt aus 93,8 Kohlenstoff und 6,2 Wasserstoff $=C^5 H^4$; wird aber das spec. Gewicht seines Gases in Betracht gezogen, so findet man, dafs es gerade $1\frac{1}{2}$ Mal so schwer ist, wie das Naphtalingas, denn $4,489 \times \frac{1}{2} = 6,733$, und durch die Wägung wurde 6,741 gefunden. Wird diefs in Atome auf ein gegebenes Volumen verwandelt, so erhält man $7\frac{1}{2}$ Kohlenstoff und 6 Wasserstoff. Dieses halbe Kohlenstoff-Atom setzte Dumas nicht in Verlegenheit, da er annimmt, dafs die Kohlensäure aus 1 Atom Kohlenstoff und 1 Atom Sauerstoff besteht, wodurch er 15 At. Kohlenstoff und 6 At. Wasserstoff bekommt. Wie es sich hiermit eigentlich verhalte, müssen künftig wiederholte Versuche ausweisen. Jedenfalls zeigt der Unterschied im spec. Gewicht der Gase, dafs, wenn es sich auch bestätigt, dafs Naphtalin und Paranaphtalin gleiche procentische Zusammensetzung haben, sie doch nicht zu isomerischen, sondern zu polymerischen Modificationen derselben Zusammensetzungsformel gehören.

Kupfer in der Pflanzenasche.

Die Frage über den Kupfergehalt der Pflanzenasche ist von Neuem zur Sprache gebracht. Man hatte angegeben, Kupfer sei sogar in der Asche von Fleisch enthalten, und da Chevreul bei einer Prüfung dieser Angaben kein Kupfer, weder in der Asche von frischem Fleisch, noch in der Asche von Getreide, das er selbst aus den Aehren genommen hatte, finden konnte, so erklärte er die Sache für einen Irrthum. Sarzeau *) hat diesen Gegenstand

*) Journal de Pharm. XVIII, 655.

wieder aufgenommen und erklärt, dafs mit einiger Geübtheit in der Anwendung von Reagentien Jedermann sich von der Gegenwart dieses Metalls überzeugen könne. 850 Gramm Fleisch wurden zu Asche verbrannt, diese mit Salzsäure ausgezogen, die Flüssigkeit mit kaustischem Ammoniak übersättigt, filtrirt und mit Cyaneisenkalium versetzt. Hierdurch wurde ein Niederschlag erhalten, der sowohl vor dem Löthrohr, als nach dem Glühen und nachherigem Behandeln mit Schwefelsäure auf blankem Eisen das Kupfer deutlich zu erkennen gab. Dasselbe war mit der Asche von 100 Grm. Waizen der Fall, den er selbst aus den Aehren genommen hatte. Alle Reagentien waren wohl geprüft und kupferfrei befunden. Sarzeau gibt eine Liste von 33 ausländischen und inländischen Gewächsen, bei welchen allen er in der Asche Kupfer fand. Peretti *) gibt an, in der Asche von eingekochtem Wein-Rückstand Kupfer gefunden zu haben; um überzeugt zu sein, dafs das Kupfer nicht zufällig in den Wein gekommen sei, hatte er dazu die Trauben selbst sammeln und auspressen lassen.

Pflanzen-Analysen.

Folgende Analysen von Pflanzen und ihren Theilen sind im Verlaufe von 1832 mir bekannt geworden: Wiggers **) hat das Secale cornutum analysirt; Le Hunte ***) die Schaale der Saamen von Lithospermum officinale, die aus 43,7 kohlensaurem Kalk, 16,5 Kieselerde und 39,8 Pflanzensubstanz bestand. Gaspari †) analysirte das Melampyrum arvense, in der Absicht, seine Einwirkung zum Roth-

*) Journ. de Ch. med. VIII. 92.
**) Annalen der Pharmacie, I. 129.
***) A. a. O. III. 193.
†) A. a. O. II. 108.

färben des Brodes zu bestimmen; **Dublanc**[1]) die Mohnköpfe (französische); **Foderé** und **Hecht**[2]) die Blätter und Frucht von Solanum lycopersicon, **Ricord-Madianna**[3]) den Milchsaft von Euphorbia myrtifolia; **Bonastre**[4]) die Dadeln, oder die Frucht von Phönix dactylifera; **Trommsdorff**[5]) den Blumenkohl; derselbe[6]) den Kümmel (Carum carvi); **Bley**[7]) die Wurzel von Saponaria levantica; derselbe[8]) die Buxbaumblätter (Buxus sempervirens) und den Lärchenschwamm (Agaricus albus)[9]); **Buchner**[10]) hat eine vergleichende Analyse der Wurzel von Althäa officinalis und narbonensis angestellt; **Anthon**[11]) hat den Saft aus den Blüthen von Agave lurida untersucht; **Nardo**[12]) die Rinde von Pinus maritima.

---

1) Journ. de Ch. med. VIII. 129. — 2) Journ. de Pharm. XVIII. 105. — 3) A. a. O. pag. 589. — 4) A. a. O. pag. 724. — 5) Pharm. Centralblatt, III. 97. — 6) Dessen Journal, XXV. 2. 208. — 7) A. a. O. XXIV. 1. 95. — 8) A. a. O. XXV. 1. 55. — 9) A. a. O. pag. 119. — 10) Dessen Repertorium, XLI. 368. — 11) A. a. O. XLIII. 27. — 12) Pharm. Centralblatt, III. 868.

Thierchemie.

Thierelectrische Phänomene.

Ich erwähnte im Jahresbericht 1831, p. 232., der von Humphry Davy angestellten Versuche, durch den Schlag des electrischen Rochens chemische oder magnetische Wirkungen hervorzubringen, welche Versuche aber ohne positives Resultat blieben. Sie sind nun von seinem Bruder John Davy mit mehr Erfolg fortgesetzt worden *). Dieser fand, daſs Stahlnadeln, eingeschlossen in eine Spirale, mit welcher die Electricität des Fisches entladen wurde, stark polarisch wurden. Dagegen konnte er keine Spuren von Funken entdecken, so wenig als ein Silberdrath von $\frac{1}{1000}$ Zoll Dicke dadurch zum Glühen gebracht werden konnte. Ein Stück einer feinen goldenen Kette, die 60 doppelte Glieder hatte, entlud die Electricität des Fisches, woraus Davy schlieſst, daſs dieser Schlag doch sehr kleine Abstände überspringen könne. Auch gibt er an, eine Bewegung der Nadel in dem electromagnetischen Multiplicator, und vermittelst einer passenden Vorrichtung, Zeichen von chemischen Zersetzungen in Flüssigkeiten beobachtet zu haben; von letzteren jedoch nur schwache Spuren. Die untere Seite des electrischen Organs gab den negativen, und die obere Seite den positiven electrischen Strom im Schlage. Auch hat er das Organ anatomisch untersucht, die mitgetheilten Vermuthungen über seine Construction und physiologische Bedeutung übergehe ich hier.

*) L. and E. Phil. Mag. I. 67.

Quelle des Stickstoffgehalts der pflanzenfressenden Thiere.

Macaire und F. Marcet *) haben einige Untersuchungen angestellt, um auszumitteln, woher der Stickstoff komme, der einen Bestandtheil der Organe pflanzenfressender Thiere ausmacht. Sie legten sich hierbei drei Fragen zur Beantwortung vor: 1) Ist der Stickstoff in den vegetabilischen Stoffen enthalten, wovon sich jene Thiere nähren? 2) Nehmen sie ihn beim Athmen aus der Luft auf? und 3) Wird er im Körper aus anderen Stoffen gebildet?

Zur Beantwortung der ersten Frage machen sie darauf aufmerksam, dafs in der Nahrung der pflanzenfressenden Thiere mehr stickstoffhaltige Materien enthalten seien, als man im Allgemeinen angenommen habe, und dafs, wenn sich auch Vieles darin finde, was keinen Stickstoff enthält und nicht zur Nahrung des Körpers verwendet wird, diese Thiere doch einen um so längeren Darmkanal haben, in welchem diese Materien vollständiger von allem Nahrhaften befreit werden können. Zur Vergleichung analysirten sie den getrockneten Rückstand vom Chylus eines Pferdes und eines Hundes, der einige Tage lang nur animalische Nahrung erhalten hatte. Beide Chylus wurden im luftleeren Raum abgedunstet; bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gaben sie:

	Vom Pferd.	Vom Hund.
Kohlenstoff	55,2	55,0
Sauerstoff	25,9	26,8
Wasserstoff	6,6	6,7
Stickstoff	11,0	11,0.

Beide hatten also völlig gleiche Zusammensetzung und gleichen Stickstoffgehalt. Daraus scheint zu folgen, dafs das Extract, welches von beiden durch die

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 371.

Verdauung aus den Nahrungsmitteln bereitet wird, völlig gleiche Zusammensetzung hat. Hierauf untersuchten sie die Excremente beider Thiere, und fanden sie folgendermaafsen zusammengesetzt:

	Vom Hund.	Vom Pferd.
Kohlenstoff	41,9	38,6
Sauerstoff	28,0	29,0
Wasserstoff	5,9	6,6
Stickstoff	4,2	0,8
Unverbrennliches	20,0	25,0,

und so mufste auch das Resultat ausfallen, da die Excremente des Pferdes allen extrahirten Faserstoff des Heu's enthielten.

Zur Beantwortung der zweiten Frage stellten sie vergleichende Untersuchungen über die elementare Zusammensetzung des Blutes verschiedener Thiere an, die sie gleich fanden, und sie kommen alsdann zur Untersuchung des Unterschieds in der Zusammensetzung des arteriellen und venösen Blutes, welche beide Blutarten eingetrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt wurden. Das Blut war von einem Kaninchen. Das arterielle war in Pulverform schön hochroth, das venöse rothbraun.

	Arterielles.	Venöses.
Kohlenstoff	50,0	55,7
Stickstoff	16,3	16,2
Wasserstoff	6,6	6,4
Sauerstoff	26,3	21,7.

Es läfst sich hierbei die Bemerkung machen, dafs die Unterschiede in dem Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt wohl übertrieben sein möchten, zumal da es bekannt ist, dafs die Decarbonisation beim Athmen eigentlich den Farbstoff betrifft, welcher nur einen Theil der festen Bestandtheile vom Blut ausmacht. Vergleicht man das Resultat dieser Untersuchung mit

dem, was **Michaëlis** gefunden hat (Jahresb. 1830, p. 262.), so stellt sich heraus, dafs nicht einmal der Unterschied in dem Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt des Farbstoffs selbst so hoch geht. Von diesen analytischen Resultaten möchte also anzunehmen sein, dafs sie nicht mehr entscheiden, als was schon vorher bekannt war, dafs nämlich das Blut nach seiner Verwandlung in arterielles weniger Kohlenstoff enthält; dafs es aber dafür eben so viel Sauerstoff mehr enthalten soll, ist nicht für wahrscheinlich zu halten.

Durch Vergleichung dieser Resultate mit der vorhergehenden Analyse des Chylus ziehen die Verfasser den Schlufs, dafs der Kohlenstoffgehalt des venösen Blutes gleich ist dem Kohlenstoffgehalt des Chylus, dafs also die beim Athmen vor sich gehende Sanguification des letzteren darin bestehen müsse dafs der Ueberschufs an Kohlenstoff weggenommen wird; da aber dennoch der Chylus nicht die erforderliche Menge Stickstoff enthält, so mufs der fehlende Stickstoff vom Athmen hinzukommen. Bedenkt man, fügen sie hinzu, wie gering die Menge von Chylus in dem Blute ist, welches durch die Lungen geht, so findet man leicht, dafs die Quantität Stickstoff, die auf diese Weise aus der Luft genommen wird, nicht grofs sein, und bei Versuchen über das Verhalten des Stickgases beim Athmen leicht der Entdeckung entgehen kann. — Diese Untersuchungs-Methode hat zu grofse Aehnlichkeit mit jenen unbestimmten, grofsentheils vermutheten Untersuchungen, wie sie vor 30 oder 40 Jahren in der chemischen Physiologie gewöhnlich waren, als dafs sie gegenwärtig Beifall finden könnte, zumal da durch sehr genaue und von verschiedenen Experimentatoren übereinstimmende Versuche ermittelt ist, dafs der Stickgasgehalt

halt in der ausgeathmeten Luft sich, wenn auch nicht bedeutend, doch positiv vermehrt hat, und da es äufserst wahrscheinlich ist, dafs, wenn Kohlenstoff und Wasserstoff aus dem arteriellen Blut oxydirt werden, der damit verbunden gewesene Stickstoff entweder neue Verbindungen eingehen, oder Gasform annehmen und entweichen mufs. — Was die dritte Frage, nämlich die Bildung des Stickstoffs aus anderen Elementen betrifft, so beantworten sie dieselbe mit nein. Als Grund für diese Ansicht führen sie Magendie's Versuche mit Hunden an, die starben, als sie nur mit Zucker gefüttert wurden. Sie haben denselben Versuch mit einem 1 Jahr alten und 52 Pfund schweren Schaaf wiederholt; nachdem es 20 Tage lang mit Zuckersyrup gefüttert worden war, starb es und wog dann nur 31 Pfund. Dieser Versuch beweist jedoch eben so wenig, wie der von Magendie. Er beweist nur, dafs der Körper mehrerer Substanzen, mit ungleichen Proportionen zwischen den Elementen, bedarf, wenn er die verschiedenen, zur Ernährung erforderlichen Materien hervorbringen soll, und wie richtig auch der Satz sein kann, dafs stickstoffhaltige Materien unentbehrlich sind, so folgt er doch nicht aus dem angeführten Versuch, denn Gmelin und Tiedemann fütterten eine Gans nur mit Eiweifs, und dennoch starb sie nach kurzer Zeit, ungeachtet des Stickstoffgehalts des Nahrungsmittels.

In dieser Abhandlung machen Macaire und Marcet darauf aufmerksam, dafs venöses Blut, welches sich aufser dem Körper durch Schütteln mit Luft geröthet, darum nicht, wie man vermuthet, in arterielles verwandelt sei. Nach ihren Versuchen behält das arterielle Blut seine höhere rothe Farbe beim Eintrocknen, während dagegen das in der Luft

geröthete venöse Blut dunkelbraun wird, und bei der Analyse dieselben kohlehaltigeren Producte wie das venöse gibt. Sie schliefsen daraus, dafs die Bildung von wirklichem arteriellen Blut durch den Nerven-Einflufs bedingt sei.

Untersuchungen über das Blut. Umwandlung des venösen in arterielles durch Salze.

Was bei der Umwandlung des venösen Blutes in arterielles vorgehe, ist gewifs sehr genau studirt worden, so wie es unzweifelhaft ist, dafs venöses Blut, der Einwirkung von reinem Sauerstoffgas ausgesetzt, zumal unter gleichzeitigem Umschütteln, die hochrothe Farbe des arteriellen Blutes annimmt, demzufolge also für entschieden zu betrachten ist, dafs die dabei durch den Sauerstoff hervorgebrachte Veränderung, sie mag nun bestehen worin sie will, die Ursache der Farbenveränderung ist. Unterdessen ist noch eine andere Art, wie die Farbe des venösen Blutes in die des arteriellen umgeändert werden kann, ohne dafs Sauerstoff einwirkt, entdeckt worden. W. Stevens *) hat gefunden, dafs alle löslichen Salze, mit Alkali und alkalischer Erde zur Basis, wenn sie mit venösem Blut vermischt werden, augenblicklich seine Farbe in die des arteriellen umändern. Nimmt man einen schwarz gewordenen Blutkuchen und legt ihn in eine Auflösung von Kochsalz, so röthet er sich sogleich, und spült man die Salzlösung in reinem Wasser ab, so wird er wieder schwarz. Mischt man ein lösliches Salz, oder selbst eine starke Kochsalzlösung zu venösem Blut, so wird es roth wie arterielles, und zwar so schnell, dafs keine chemische Veränderung damit vorgehen konnte, wie auch aus dem Wiedererscheinen der dunklen Farbe bei Verminderung der Menge des Sal-

*) Observations of the healthy and diseased properties of the Blood; of W. Stevens, M. D. London. Murray 1832.

zes oder der Wegnahme desselben zu ersehen ist. War das Blut durch Mineralsäuren geschwärzt, so wird die Farbe nicht wieder durch Kochsalz hergestellt. Diese Thatsachen sind von Anderen bestätigt worden, auch bei uns von Carl Retzius, der fand, dafs die Erscheinung auch in den Venen bei lebenden Thieren, die eine hinreichend grofse Quantität Kochsalz bekommen haben, statt finde. Wir müssen bedauern, dafs durch einen zu frühen Tod dieses verdienstvollen Naturforschers die Frucht seiner begonnenen Untersuchung der Wissenschaft vorenthalten worden ist. — Aus dieser Thatsache wird es wahrscheinlich, dafs die Farbenveränderung im Blut eigentlich nur eine Folge der Veränderung im Aggregatzustand des Farbstoffs ist, die sowohl durch eine Veränderung in der Flüssigkeit, worin die rothen Kügelchen aufgeschlämmt enthalten sind, als auch durch eine, durch Einwirkung des Sauerstoffs bewirkte chemische Veränderung in ihrer Zusammensetzung hervorgebracht werden kann. Wie es sich auch hiermit verhalten mag, so bleibt die hier angegebene Thatsache von einer grofsen physiologischen Merkwürdigkeit.

Untersuchungen über das Blut, von Müller. Lymphe.

Eine wichtige Untersuchung über verschiedene Verhältnisse des Blutes und der Lymphe ist von Müller *) mitgetheilt worden. Besonders ist dadurch die anfangs von Everard Home gegebene, und später von Prevost und Dumas bekräftigte Vorstellung **), dafs das Coaguliren des Blutes darin bestehe, dafs im Blute und in Flüssigkeiten des Körpers aufgeschlämmte Kügelchen von Faserstoff sich zu perlenschnurartigen Fäden zusammenreihten, voll-

*) Poggend. Annalen, XXV. 513.
**) Jahresb. 1825.

kommen widerlegt worden. — Bei einer Person traf der ungewöhnliche Umstand ein, dafs sich in einem Schaden am Fufs eine gröfsere Saugader öffnete und nicht geschlossen werden konnte, so dafs beständig grofse Quantitäten von Lymphe aufgesammelt werden konnten. Müller untersuchte dieselbe und fand, unter einem vorzüglich guten zusammengesetzten Microscop, dafs sie sparsam kleine, farblose, sphärische Körper enthielt, die weit kleiner waren als die im Blute. Als diese Lymphe unter dem Microscop betrachtet wurde, während sie gerann, war zu sehen, dafs diese Kügelchen nicht den geringsten Theil daran hatten, und konnten noch in dem Coagulum liegend unterschieden werden, welches von Anfang an keine Art von Textur zeigte, und zwar, nachdem es sich zusammengezogen hatte, allerdings hier und da Runzeln, aber nichts, was mit der vorgeblichen perlenschnurartigen Bildung zu vergleichen war, sehen liefs. Müller stellte alsdann denselben Versuch mit Frosch-Lymphe an, die leicht in einiger Quantität zu erhalten ist, und die, wenn das Thier stark und gesund ist, $1\frac{1}{5}$ Procent Faserstoff enthalten kann und in kurzer Zeit gelatinirt. Auch diese Lymphe enthält solche Kügelchen, und zwar gröfser als beim Menschen, aber dennoch nur $\frac{1}{4}$ so grofs, als die in den Blutkügelchen des Frosches befindlichen Kerne.

Blutkügelchen und ihre Kerne.

Bei Untersuchung der Blutkügelchen fand Müller, dafs man nicht reines Wasser zum Blut setzen darf, weil sie dadurch nach Kurzem aufschwellen, vermuthlich durch Einsaugen von mehr Wasser, ihre Form verändern und zuletzt sphärisch werden. Ohne Verdünnung ist es jedoch schwierig, eine ordentliche microscopische Beobachtung zu machen; diese Verdünnung läfst sich aber ohne Einflufs auf die Blutkügelchen bewerkstelligen, wenn sie nämlich mit ei-

ner Lösung von Kochsalz oder Zucker geschieht. Auf diese Weise überzeugte sich Müller, dafs die Blutkügelchen platte, bei den Säugethieren zirkelrunde, bei den Vögeln elliptische Scheiben sind. Elliptisch sind sie auch mehrentheils bei den kaltblütigen Thieren. Ihre Plattheit ist verschieden; bei Fischen und Amphibien sind sie am plattesten. Alle diese Blutkügelchen haben inwendig einen Kern, der ungefärbt und selten von so grofsem Durchmesser ist, dafs er auf den flachen Seiten eine Erhöhung bewirkt, und wenn diefs auch bisweilen in starkem Licht so aussieht, so rührt es von Strahlenbrechung von dem inwendig sichtbaren Kern her. Sobald man ein Blutkügelchen vom Rande aus sieht, findet man die Seiten eben. Hiervon machen jedoch die der Frösche in so fern eine Ausnahme, dafs unter ihren Blutkügelchen zuweilen eines und das andere vorkommt, wo der Kern eine Spur von Erhöhung verursacht. Die Blutkügelchen beim Menschen gehören zu den kleinsten, ihr Durchmesser auf der flachen Seite ist von 0,00023 bis 0,00035 eines pariser Zolls. In den unteren Thierklassen sind sie im Allgemeinen gröfser, als bei den Säugethieren. Aufser diesen Blutkügelchen mit ihren Kernen sind im Blut noch dieselben Kügelchen wie in der Lymphe enthalten, die nur ¼ der Gröfse dieser Kerne haben und folglich etwas anderes als solche Kerne, denen die Umkleidung mit Farbstoff fehlt, sein müssen. Aufserdem sind sie immer sphärisch, während dagegen bei Thieren mit elliptischen Blutkügelchen die Kerne der letzteren ebenfalls elliptisch sind. Ferner sind im Blut noch Kügelchen der Art wie im Chylus enthalten, von einer analogen Zusammensetzung wie die in der Milch. Wird das Blut umgerührt, so dafs sich der Faserstoff in Fäden abscheidet, so erhalten

sich die Blutkügelchen ganz unverändert, und sinken allmälig darin unter, wobei die Chyluskügelchen nicht gleich schnell mitfolgen, sondern der darüber stehenden Blutwasserschicht ein opalisirendes Ansehen geben. Müller bemerkt dabei, dafs die von mir in meinem Lehrbuche angeführte Angabe, dafs alsdann die Blutkügelchen zerrieben seien, sich nicht bestätige. Zu meiner Entschuldigung mufs ich anführen, dafs diese Angabe in Zusammenhang steht mit dem von Home erdichteten, und von Müller nun als unrichtig erwiesenen Verhalten bei dem Gerinnen, wobei das Coagulum von den Kernen der Blutkügelchen gebildet, und ihre gefärbte Hülle zersprengt werden sollte. In dem Blut der Säugethiere sinken die Blutkügelchen äufserst langsam, in dem der Frösche fallen sie als ein Sediment nieder, und das Blutwasser steht klar darüber. Müller fand, in Uebereinstimmung mit mir, dafs der Farbstoff in Wasser vollkommen löslich ist. Allein dafs sich derselbe nicht in Blutwasser löst, rührt nicht sowohl von dessen Gehalt an Eiweifs, als vielmehr von dessen Salzgehalt her, was dadurch erwiesen wird, dafs sich das Blutwasser mit jeder beliebigen Menge Salzwassers verdünnen läfst, ohne dafs sich die Farbstoffkügelchen auflösen. Mit gehöriger Vorsicht kann man den Farbstoff von den Kernen ablösen, so dafs letztere als ein farbloser Niederschlag am Boden bleiben. Diefs gelingt leichter mit Froschblut als mit Menschenblut, wo sie weniger leicht zu bemerken sind. Aus welchem thierischen Stoff diese farblosen Kerne bestehen, konnte Müller nicht ausmitteln. Essigsäure, verdünnte und concentrirte, löst auswendig den Farbstoff auf, ohne den Kern aufzulösen, der jedoch stets in Essig ein dunkleres Ansehen bekommt als in Wasser. Da Faserstoff in concentrir-

ter Essigsäure, wie Tragantligummi in Wasser aufquillt und gelatinirt, so möchten diese Kerne wohl schwerlich für Faserstoff gehalten werden können. Von kaustischem Alkali, selbst Ammoniak, werden sie aufgelöst, ohne aber, wie es der Faserstoff thut, aufzuquellen. Man glaubte, diese Kerne seien in venösem Blut verschieden von denen im arteriellen, allein Müller fand sie völlig gleich.

Faserstoff.

In Betreff der, durch die unrichtige Homesche Coagulations-Vorstellung eingeführten Meinung, dafs kein Faserstoff, wie in der Lymphe, im Blut aufgelöst enthalten sei, welche Meinung ich in meinem Lehrbuch Th. IV., p. 32., zu widerlegen suchte, so hat Müller auf zweifache Weise factisch erwiesen, dafs Faserstoff im Blut aufgelöst enthalten ist: 1) dadurch, dafs nach dem Coaguliren die Blutkügelchen mit ihrem Kern noch ganz vorhanden sind, und 2) dadurch, dafs er frisch abgelassenes Blut von einem Frosch, welches mit einem gleichen Volumen Wasser, das $\frac{1}{2}$ proc. Zucker enthielt, vermischt war, durch ein nasses Filtrum schnell filtrirte. Dabei löst sich im Blut kein Farbstoff auf, und die Flüssigkeit läuft klar durch, ehe sie gerinnen kann; unter dem Microscop zeigen sich keine Kügelchen darin; nach einigen Minuten coagulirt das Ganze, und unter dem Microscop erscheint dieses Coagulum von völlig gleichartiger Beschaffenheit; erst nachdem es sich so zusammengezogen hat, dafs es undurchsichtig und weifs wird, zeigen sich einige Anzeigen von Feinkörnigkeit darin, die aber von Unebenheiten auf der Oberfläche herzurühren scheinen. Nach Müller beträgt die Quantität von trocknem Faserstoff in Ochsenblut 0,496 oder nahe $\frac{1}{2}$ Procent. Die von Dumas und Prevost angegebene Verschiedenheit zwischen der Menge von Faserstoff im arteriellen und

im venösen Blut, fand auch Müller bestätigt. Das Blut aus der Art. carotis einer Ziege enthielt 0,483 p. c. Faserstoff, und das einige Augenblicke zuvor aus der Vena jugularis genommene Blut enthielt 0,395 p. c. Im Zusammenhang hiermit untersuchte auch Müller, worin der Unterschied zwischen der Entzündungshaut des Blutes und dem gewöhnlichen Gerinnen desselben besteht. Das Resultat, wozu seine Versuche führen, ist, dafs die erstere nichts Anderes als gewöhnlicher coagulirter Faserstoff ist, dafs während des Entzündungszustandes das Blut mehr Faserstoff enthält, dafs, so lange er aufgelöst ist, die Blutkügelchen im Blute leichter untersinken, in Folge einer ähnlichen Wirkung, wie auf sie in der Flüssigkeit aufgelöstes Salz ausübt, dafs folglich in entzündlichem Blut die Blutkügelchen schneller sinken, und die obere Schicht des Blutes farblos lassen, aber erfüllt mit Chyluskügelchen, die vom Faserstoff eingeschlossen werden und die Ursache der Undurchsichtigkeit und des opalartigen Ansehens der Oberfläche der Entzündungshaut sind, wogegen bekanntlich das Coagulum weiter unten wie das von gesundem Blut beschaffen ist. Man kann die Entzündungshaut künstlich nachmachen, wenn man Blut mit aufgelöstem kohlensauren Kali vermischt, welches dessen zu rasche Gerinnung verhindert; die Farbstoffkügelchen sinken dann unter und es bildet sich eine Entzündungshaut, die jedoch nicht so fest ist, wie die gewöhnliche.

Chylus und Eiweifs.

Bei der Untersuchung des Chylus fand Müller, dafs er, aufser den von Fett herrührenden milchartigen Kügelchen, auch andere, analog den in der Lymphe, enthält. Das Eiweifs im Chylus betreffend, so fand er, dafs es durch eine starke kaustische Kalilauge vollkommen niedergeschlagen werden kann;

dasselbe ist auch mit dem in der Lymphe der Fall, weniger vollständig mit dem im Blutwasser, und am wenigsten mit dem Weifsen eines Eies.

Natur des Farbstoffs im Blut.

Ich mufs hier auch einer neuen Idee über die Natur des Blut-Farbstoffs erwähnen, wiewohl sie sich unter so gründlichen Untersuchungen, wie die vorhergehenden, fremdartig genug ausnimmt. Weil der Farbstoff des Blutes Eisen enthält, und weil in den Bestandtheilen des Blutes Schwefel enthalten ist, so glaubt Hermbstädt *) schliefsen zu können, dafs die rothe Farbe des Blutes von Schwefelcyaneisen herrühre. Als Beweis dafür gibt er an, dafs Eiweifs, Blutwasser und Milch, mit Schwefelcyanwasserstoffsäure und ein wenig Eisenchlorid vermischt, sogleich roth werden wie Blut. Allein für die Meinung, dafs diefs für die Natur des Farbstoffs etwas beweise, möchte der achtungswürdige Veteran wohl schwerlich unter solchen Anhänger finden, die sich einmal mit Forschungen über die Natur des Farbstoffs im Blute beschäftigt haben.

Cholerablut.

Ueber die Veränderung, welche das Blut in der Cholera erleidet, sind eine Menge von Untersuchungen bekannt gemacht worden. Als allgemeines Resultat ergibt sich daraus, dafs der einzige bestimmt sichere Umstand, den man dabei gefunden hat, der ist, dafs das Blut weit weniger wasserhaltig geworden ist, als es vorher war, und dafs in den letzteren Stadien der Krankheit der Faserstoff in einem halb gelatinirten Zustand darin enthalten ist. Natürlicherweise ist Hermann's Angabe, dafs gesundes Blut sauer sei (Jahresb. 1833, p. 324.), von Allen widersprochen worden. Dennoch behauptet derselbe noch immer, dafs gesundes venöses Blut sauer

---

*) N. Journal für Ch. u. Ph. IV. 314.

sei [1]). Ich mufs mich hier mit blofser Citation der mir bekannt gewordenen Abhandlungen über diese Untersuchungen begnügen: Wittstock [2]) erstreckte die seinigen auch auf andere Flüssigkeiten von Cholerakranken, selbst auf die von ihnen ausgeathmete Luft, worin er weniger Kohlensäure als in der im gesunden Zustand ausgeathmeten fand. Stromeyer d. j. [3]) sucht hauptsächlich zu beweisen, dafs das Blut bei keinem Thier sauer ist, dafs es unter der Luftpumpe kein Kohlensäuregas gibt, und aus kohlensauren Salzen keine Kohlensäure austreibe, wie Hermann behauptete. Ficinus und Göppert [4]), Thomson [5]), Andrews [6]), Lassaigne und Royer [7]), und Young [8]).

Athmen der Insekten.

Ueber das Athmen der Insekten und einiger Mollusken sind von Treviranus [9]) Versuche angestellt worden. Eine solche Untersuchung fehlte bisher noch. Unglücklicherweise hat nun die genannte weniger brauchbare Resultate geliefert, weil der Verfasser über den wirklichen Kohlensäuregehalt der Luft im Irrthum war. Er nahm nämlich an, die gewöhnliche atm. Luft enthalte auf 10,000 Th. 100 Th. Kohlensäure oder 1 Procent, während es durch de Saussure's neuere Versuche erwiesen ist (Jahresb. 1830, p. 81., und 1832, p. 61.), dafs sie auf 10,000 Th. nicht mehr als mindestens 3 oder höchstens 5¾ Th. enthalte. Da also bei diesen mikrochemischen Gasversuchen die Kohlensäuremenge in der Luft um 20 Mal gröfser angenommen wurde,

1) Poggend. Annal. XXIV. 543. — 2) A. a. O. pag. 509. 3) N. Journal d. Ch. u. Ph. IV. 95. — 4) A. a. O. pag. 112. 5) Phil. Mag. and Ann. of Phil. XI. 347. — 6) Lond. and Edinb. Phil. Journ. I. 295. — 7) Journ. de Ch. med. VIII. 457. — 8) N. Journ. d. Ch. u. Ph. V. 460. — 9) Poggend. Annalen, XXIV. 556.

als sie wirklich ist, so mufs diefs auf das Endresultat einen wesentlichen Einflufs gehabt haben. Als allgemeines Resultat läfst sich jedoch aus diesen Versuchen entnehmen, dafs aus der Luft Sauerstoffgas aufgenommen und Kohlensäuregas entwickelt wird, aber keinesweges in entsprechenden Quantitäten; gewöhnlich wurde gefunden, dafs mehr Sauerstoff aufgenommen als Kohlensäure entwickelt wurde, und zwar oft doppelt so viel Sauerstoff, als die entwikkelte Kohlensäure betrug; bisweilen betrugen sie gleich viel. Das erstere Verhältnifs mufs indessen wohl auf einer durch den Versuch bedingten Zufälligkeit beruhen, denn sonst würde ja zuletzt im Körper des Thiers ein Ueberschufs an Sauerstoff entstehen. Ferner wurde gefunden, dafs fast in allen Versuchen Stickgas entwickelt wurde. So z. B. wurde eine Biene in ein Luftvolumen von 272 Vol. Th. bei +15° eingesperrt; sie verzehrte dabei 13,5 Sauerstoffgas, und entwickelte 8,2 Kohlensäure und 5,3 Stickgas. Die meisten konnten nicht so lange in der Luft aushalten, bis aller Sauerstoff verzehrt war; aber Schnecken können allen Sauerstoff verzehren und noch einige Zeit in der sauerstofffreien Atmosphäre leben bleiben.

Analyse des Speichels.

C. G. Mitscherlich *) hat den menschlichen Speichel analysirt, wozu ihm eine offene Speichelfistel Gelegenheit gab, wo der Speichel direct aus dem Ductus stenonianus gesammelt werden konnte. Die allgemeinen Resultate sind folgende: Die Absonderung des Speichels hört bei völliger Ruhe der Kaumuskeln und der Zunge, und wenn kein ungewöhnlicher Nervenreiz vorhanden ist, auf, wird aber durch die letztgenannten auf mehrfache Weise her-

*) Poggend. Annalen, XXVI. 320.

vorgerufen, so wie auch durch die Bewegungen des Mundes. Die während des Essens und Trinkens zufliefsende Menge von Speichel ist sehr grofs, und um so gröfser, je reizender die Speisen sind oder je mehr sie gekaut werden müssen; sie ist aber stets im Anfang am gröfsten und nimmt während des Essens immer mehr ab. In dem von Mitscherlich untersuchten Fall gab eine der Parotiden 65 bis 95 Gramm Speichel in 24 Stunden. Die übrigen Speicheldrüsen schienen zusammen 6 Mal so viel gegeben zu haben. Nach Mitscherlich ist der Speichel während des Essens alkalisch, in der Zwischenzeit aber sauer und lackmusröthend. Diefs möchte jedoch nur für diesen Fall gelten, denn ich habe den Speichel niemals sauer gefunden, wiewohl ich sicherlich unzählige Male Lackmuspapier von der empfindlichsten Art mit der Zunge befeuchtet habe. Das spec. Gewicht des Speichels variirte zwischen 1,0061 und 1,0088, und er hinterliefs 1,47 bis 1,63 Rückstand. Die chemischen Eigenschaften des Speichels betreffend, so fand er, dafs er nicht völlig klar ist und beim Filtriren $\frac{1}{2}$ bis $\frac{2}{3}$ Tausendtheil schleimiger Materie hinterläfst, die von der Schleimhaut des Ausführungsganges der Drüse herzurühren scheint. Nach dem Filtriren ist er klar und farblos; in dem vorliegenden Fall war er bisweilen gelblich. Sowohl Alkohol als Gerbstoff trüben ihn, aber beim Erwärmen klärt er sich dann wieder, um sich nachher beim Erkalten wieder zu trüben. Von Alkali wird er nicht gefällt, von Mineralsäuren aber getrübt; der von $66\frac{1}{2}$ Grm. Speichel gesammelte Niederschlag betrug 0,061 Grm., also nahe $\frac{1}{10}$ Proc. Dieselbe Quantität Speichel im luftleeren Raum abgedunstet, hinterliefs 1,121 trocknen Rückstand. Von diesem Rückstand waren 0,281 unlöslich, sowohl in Wasser als

in Alkohol; 0,352 löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol von 0,800, und endlich 0,192 löslich in beidem. Jedoch variirten diese Quantitäten bei verschiedenen Versuchen. Um den Gehalt an freiem Alkali im Speichel zu bestimmen, wurde er mit einer verdünnten Schwefelsäure von bestimmtem Gehalt genau gesättigt. 100 Th. Speichel brauchten bei einem Versuch 0,196, und bei einem anderen 0,223 Grm. wasserfreier Schwefelsäure, woraus folgt, daſs der Natrongehalt im Speichel 0,153 bis 0,174 eines Procents seines Gewichts betrug. Durch Zerstörung der im Rückstand von eingetrocknetem Speichel enthaltenen organischen Materien wurden die unorganischen Bestandtheile erhalten, die auf 100 Th. Speichel waren:

Chlorcalcium	0,180
Kali, verb. mit Milchsäure	0,095
Natron, verb. mit Milchsäure . . .	0,024
Natron, wahrscheinl. verb. mit Schleim	0,164
Phosphorsaurer Kalk	0,017
Kieselerde	0,015,

Die Eigenschaft des Speichels, von Eisenchlorid geröthet zu werden, fand auch Mitscherlich, ohne daſs er aber die Ursache der Färbung untersuchte. In Betreff der Verschiedenheiten in den Angaben über den Speichelstoff, die sich zwischen meiner und L. Gmelin's Analyse vom Speichel finden, so fand Mitscherlich, daſs sie, wie ich in meinem Lehrb. Bd. IV., p. 151., angeführt habe, davon herrühre, daſs Gmelin eine Verbindung dieser Substanz mit Alkali untersucht hat, die die Eigenschaft hat, selbst bei vorsichtigem Abdampfen braun zu werden, und bei jedesmaligem Eintrocknen häutige, unlösliche Rückstände zu hinterlassen, Bleisalze zu fällen u. s. w., während sie dagegen, nach Sättigung des Alkali's mit einer Säure

und Abscheidung des Salzes, farblos bleibt, in Wasser wieder vollkommen löslich ist, essigsaures Bleioxyd nicht fällt, u. s. w.; — Eigenschaften, wie ich sie bei dieser Substanz gefunden habe.

Kreatin, neuer Bestandtheil des Fleisches.

Unter den im Wasser löslichen Bestandtheilen des Fleisches hat Chevreul *) eine neue krystallisirende Substanz gefunden, die er Kreatin (von Κρεας Fleisch) nennt, und die man erhält, wenn man den extractartigen Rückstand, der nach Verdunstung der Flüssigkeiten des Fleisches bleibt, mit Alkohol auszieht. Jene Substanz bleibt dann mit einem Extractivstoff vermischt zurück, wovon sie durch Krystallisation getrennt werden kann. Sie ist nur in sehr geringer Menge im Fleisch enthalten. Sie ist farblos, krystallisirt, wie Kochsalz, in treppenförmig geordneten Würfeln, hat keinen Geschmack, ist auf Reactionspapier ganz neutral, gibt bei trockner Destillation Ammoniak und Blausäure, ist unlöslich in Alkohol, leichtlöslich in Wasser, leichtlöslich in Salpetersäure, womit sie Welter's Bitter gibt. Wiewohl selbst ohne Geschmack, soll sie dem Fleischextract einen süfslichen Geschmack mittheilen. — Da ich bei mehreren Gelegenheiten das Fleischextract ziemlich genau untersucht und jene Substanz nicht gefunden habe, so ist diefs wohl nicht anders zu erklären, als dafs sie entweder nicht immer im Fleisch enthalten ist, oder dafs sie sich aus dem Wasserextract des Fleisches nur nach einer langen Zeit in Krystallform absetzt, ohne vor dieser freiwilligen Abscheidung mittelst Reagentien entdeckbar zu sein, wie es auch mit vielen krystallisirenden neutralen Stoffen aus dem Pflanzenreich der Fall war.

---

*) Journ. de Ch. med. VIII. 548.

Lassaigne *) hat die Milch derselben Kuh vor dem Kalben und einige längere Zeit nachher untersucht, während dabei die Fütterung in Qualität und Quantität dieselbe blieb. Das Resultat war: 41 Tage vor dem Kalben war die Milch von der gewöhnlichen sehr verschieden, sie war gelblich-weiſs, concentrirter, von 1,063 spec. Gewicht bei +5°, reagirte alkalisch, enthielt Eiweiſs, aber keinen Milchzucker, keinen Käse oder freie Milchsäure. Sie enthielt jedoch $\frac{1}{5}$ ihres Gewichts Rahm, worin eine weiche Butter enthalten war. Womit hierbei die Butter in Emulsion verwandelt gewesen sei, ist nicht angegeben. So hielt dieſs an, bis die Milch ungefähr 10 Tage vor dem Kalben einen süſslichen Geschmack bekam und, auſser Eiweiſs, alle gewöhnlichen Bestandtheile der Milch zu enthalten anfing. 4 bis 5 Tage nach der Geburt hatte sie alle Eigenschaften von gewöhnlicher Milch und 1,037 bis 1,040 spec. Gewicht. Einige Zeit, nachdem die Milch wieder auf ihre gewöhnlichen Verhältnisse zurückgekommen war, wurden diese Untersuchungen fortgesetzt, mit dem Resultat, daſs, wiewohl die Milch sich gleichbleibend befunden wurde, sie doch, ohne bestimmte äuſsere Ursachen, beständig in der relativen Menge der Bestandtheile variirte, z. B. im spec. Gewicht zwischen 1,031 und 1,041, im Wassergehalt zwischen 85,9 und 89,1 p. c., und im Gehalt an Rahm zwischen 5,7 und 12,2 p. c. Kuhmilch.

Mitscherlich und Liebig **) haben die Milchsäure analysirt und dafür folgende Zusammensetzung gefunden: Kohlenstoff 44,92, Wasserstoff 6,12 und Sauerstoff 48,96 $= C^6 H^{10} + 5 O$. Milchsäure.

---

*) Journ. de Ch. med. VIII. 143. u. 321.

**) Privatim mitgetheilt.

Karmin, Coccusroth. Pelletier *) hat den Coccusfarbstoff, den er zuerst rein darzustellen lehrte und den er Carmin nannte, einer Analyse unterworfen. Hiernach bestünde das Coccusroth aus Kohlenstoff 49,33, Wasserstoff 6,66, Stickstoff 3,56, Sauerstoff 40,45 $=C^{16} H^{26} NO^{10}$. Er hält es jedoch für möglich, daſs der Farbstoff nicht wasserfrei gewesen sei.

Rothe Coralle. Eine rothe Coralle bestand, nach der Analyse von Witting **), aus: kohlensaurem Kalk 83,25, kohlensaurer Talkerde 3,50, Eisenoxyd 4,25, thierischem Bindemittel und Sand 7,75. Allein diese Analyse ist ganz unzuverlässig. Die Kalkerde wurde mit oxalsaurem Kali aus einer sauren Auflösung gefällt, wobei nicht Alles niedergeschlagen wird, aus der übrigen Auflösung fiel alsdann bei Zusatz von Ammoniak die Talkerde mit dem Eisenoxyd. Die Talkerde kann aber nicht mit Ammoniak niedergeschlagen werden, wenn in der Flüssigkeit ein Ammoniaksalz entsteht. Der Eisengehalt ist 4 Mal gröſser, als ihn Andere gefunden haben.

Ameisensäure in der gewöhnlichen Fliege und in Oniscus asellus. Bley ***) hat gefunden, daſs man durch Extraction mit Wasser aus Kellerwürmern und gewöhnlichen Fliegen Ameisensäure erhalten könne, wenn man diese Lösung mit Kali versetzt, eintrocknet und das Salz mit Schwefelsäure destillirt.

Krankheitsproducte, Blatternhülsen. Lassaigne †) hat die Blatternhülsen untersucht; nach ihm bestehen sie aus 63 bis 70 p. c. Epidermis-Rückstand und coagulirtem Eiweiſs, 14 bis 15 p. c. uncoagulirtem Eiweiſs, 1 bis 2 p. c. Fett, 11 bis 18 p. c. einer dem Fleischextract (Osma-

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 194.
**) Annalen der Pharmacie, I. 113.
***) Trommsdorff's N. Journ. XXIV. 2. 119.
†) Journ. de Chim. med. VIII. 734.

mazom) ähnlichen Substanz, 2 bis $2\frac{1}{2}$ p. c. Salze von Alkali und Kalk.

Concrement in der Lunge eines Pferdes.

Elastische Concremente in den Lungen eines Pferds bestanden, nach demselben Chemiker *), aus etwas Fett und Blut-Faserstoff.

Tumor in der Niere einer Frau.

Derselbe **) hat einen Tumor aus der Niere einer Frau untersucht. Er enthielt eine eiweifsartige Flüssigkeit, in der eine schillernde krystallinische Substanz aufgeschlämmt war, die sich als Cholesterin auswies.

Concretion in der pars uterina placentae.

Wiggers ***) hat eine Concretion von der Pars uterina der Placenta einer Frau untersucht. Sie bestand aus Faserstoff, mit etwas Fett, Zellgewebe und Eiweifs 46,1645, phosphorsaurem Kalk mit Spuren von Talkerde 43,6709, kohlensaurer Kalkerde 3,1646, Wasser 7,000. Sie konnte demnach für eine unnatürliche Knochenbildung gehalten werden, in welcher der Knochenknorpel durch Faserstoff ersetzt war.

Aufbewahrung von Thierstoffen.

Taufflieb †) hat gezeigt, dafs thierische Stoffe in einer Lösung von 1 Th. Zinnchlorid in 20 Th. Wasser, wozu man etwas Salzsäure gesetzt hat, vollkommen aufbewahrt werden können. Sie verändern ihr Ansehen nicht, und können nach einiger Zeit herausgenommen und getrocknet werden. Der Wirkung des Kreosots haben wir schon im Vorhergehenden erwähnt. Soubeiran ††) hat gezeigt, dafs die Fäulnifs und der üble Geruch bei Leichen verhütet werden kann, wenn sie einige Stunden lang in verdünnter Schwefelsäure macerirt werden. Der

*) Journ. de Chim. med. VIII. 551.
**) A. a. O. pag. 537.
***) N. Journ. für Ch. u. Ph. VI. 217.
†) Journ. de Ch. med. VIII. 332.
††) Journ. de Pharm. XVIII. 456.

Grad der Verdünnung ist nicht angegeben. Sie faulen dann in 14 Tagen nicht.

Producte von der Zerstörung thierischer Stoffe. Ambrein und Ambreinsäure.

Nach einer Analyse von Pelletier *) besteht das Ambrein aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	83,37	33	83,38
Wasserstoff	13,32	65	13,70
Sauerstoff	3,31	1	3,32.

Die Ambreinsäure bestand aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	54,93	13	54,99
Wasserstoff	7,01	20	6,96
Stickstoff	4,71	1	4,89
Sauerstoff	33,35	6	33,20.

Ihr Atomgewicht war mit dem aus ihrer Sättigungscapacität berechneten übereinstimmend, denn diese ist $\frac{1}{6}$ von ihrem Sauerstoffgehalt. $C^{13}H^{20}N + 6O = 1807,024$.

Cholesterinsäure.

Die Cholesterinsäure bestand aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . .	51,942	21	51,96
Wasserstoff . . .	7,137	35	7,07
Stickstoff	8,505	3	8,59
Sauerstoff	32,416	10	32,37.

Diese Analyse ist nicht durch die Sättigungscapacität controlirt. Pelletier führt als wahrscheinlich an, daſs diese aus stickstofffreien Substanzen entstandenen Säuren einigen anderen, wie namentlich der aus Mekonin und Salpetersäure gebildeten Säure (pag. 308.), an die Seite gesetzt werden könnten. Dieſs leitet ganz natürlich auf die Frage, ob es nicht wahrscheinlich sei, daſs hier, gleich wie in der Kohlenstickstoffsäure, das Saure Salpetersäure oder salpetrige Säure in Verbindung mit einer an-

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 188.

deren organischen Substanz sei, welche Klasse von Säuren täglich an Zahl zu wachsen scheint.

Odorinsalze.

Unverdorben *) hat ein neutrales und ein basisches Doppelsalz von Odorin, Kupfer und Salzsäure beschrieben. Das basische Salz wird erhalten, wenn wasserfreies Kupferchlorid in wasserfreiem Alkohol aufgelöst und mit einem Ueberschuſs von wasserfreiem Odorin versetzt wird; war die Flüssigkeit nicht zu verdünnt, so scheidet sich das Salz in Gestalt eines braunen krystallinischen Niederschlags ab, der sich beim Erhitzen der Flüssigkeit wieder auflöst, und dann beim Erkalten in gelbbraunen, kurzen, 4seitigen Prismen oder tafelförmigen Krystallen anschieſst. Dieses Salz ist in 500 Th. kalten und in 100 Th. kochenden, wasserfreien Alkohols löslich. Die Lösung kann in der Wärme ohne Zersetzung abgedampft werden. Wasser, so wie auch Alkohol von 75 p. c. zersetzen das Salz, ziehen salzsaures Odorin aus und lassen basisches Chlorkupfer zurück. Bei +100° wird das Salz nicht verändert und gibt auch kein Wasser ab. Bei etwas höherer Temperatur destillirt wasserfreies Odorin ab, indem ein geschmolzenes, dunkelbraunes, klebriges Salz zurückbleibt, welches einen geringen Ueberschuſs an Basis enthält und nach dem Erkalten die Consistenz von Vogelleim hat. Wird dasselbe noch stärker erhitzt, so wird etwas Odorin zersetzt, es sublimirt sich salzsaures Odorin, und es bleibt Kupferchlorür zurück. Von kaustischem Kali wird das Salz zersetzt und gibt Odorin. Die Bildung dieses Salzes kann man benutzen, um das Odorin völlig frei von brenzlichem Oel zu erhalten; denn das Odorin, wel-

Reinigung des Odorins

*) N. Journal der Ch. u. Ph. V. 314.

von brenzlichem Oel. ches durch Kali aus dem krystallisirten basischen Salz abgeschieden wird, ist vollkommen frei von Oel.

Das neutrale Doppelsalz wird erhalten, wenn eine Lösung von Kupferchlorid mit einer Lösung von reinem salzsauren Odorin, beide in wasserfreiem Alkohol, vermischt, und zu dieser Flüssigkeit alsdann $\frac{1}{3}$ Aether gesetzt wird. Nach einiger Zeit schiefst das Doppelsalz in blättrigen Krystallen an, die, nach Abgiefsung der Mutterlauge, mit einem Gemische von gleichen Theilen Aether und wasserfreiem Alkohol abgespült werden. Dieses Salz ist in Wasser leichtlöslich, bedarf 6 Th. wasserfreien kalten, und viel weniger kochenden Alkohols. In der Luft zersetzt es sich, indem es Odorin ausdunstet und blau wird. Es schmilzt zu einem braungelben Liquidum und erstarrt beim Erkalten zu einer gelben, stearinähnlichen Masse. Stärker erhitzt, gibt es salzsaures Odorin und läfst Kupferchlorür und ein wenig Kohle zurück.

Salzsaures Odorin. Das sublimirte salzsaure Odorin ist farblos, stearinähnlich, riecht wenig, enthält kein Wasser und zerfliefst schnell in der Luft. — Zu diesen Angaben wurde Unverdorben veranlafst, um seine Entdeckung des Odorins und der damit verwandten Salzbasen gegen Reichenbach zu bestätigen. Ich kann hier nicht den Wunsch unterdrücken, dafs Unverdorben ihre Bereitungsweise, so wie die Umstände, die zum Nichtgelingen ihrer Darstellung beitragen, näher bestimmen, und ihre Sättigungsverhältnisse und elementare Zusammensetzung ausmitteln möchte. Die Frage, ob sie Stickstoff enthalten, und in welchem Verhältnifs dieser zu ihrem Sättigungsvermögen steht, ist von nicht geringer theoretischer Wichtigkeit.

Geologie.

Elie de Beaumont *) hat seine Ideen über die Bildung der Berge, die ich im Jahresb. 1831, p. 262., mittheilte, näher entwickelt. Wie daselbst erwähnt wurde, geschah nach dieser Ansicht die Bergbildung durch periodische Erhebung von unten herauf, in der Art, dafs die zu gleicher Zeit erhobenen Gebirge eine ungefähr parallele Erstreckung bekamen. Aber statt der 4 Epochen, die er anfänglich für die europäische Gebirgsbildung annahm, stellt er nun 12 solcher Perioden auf. Dieselben blofs aufzuzählen, wäre ganz zwecklos, so wie es auf der anderen Seite für diesen ohnehin schon so langen Bericht zu weitläufig wäre, wenn alle Gründe für die gleichzeitige Erhebung der zu einer Epoche gehörenden hier dargelegt werden sollten. Statt dessen werde ich einige von de Beaumont's allgemeinen Bemerkungen über diese Phänomene mittheilen. „Es geht aus allem diesem hervor," sagt er, „dafs die Paroxysmen dieser Action, welche Sie so treffend als das Resultat der Einwirkung des noch geschmolzenen Innern unsers Planeten auf die starre oxydirte Kruste bezeichnet haben, die sie begleitende Hebung von Gebirgsketten und die ihr nachfolgenden stürmischen Bewegungen des Meers, welche im Stande waren, ungeheure Stücke der Erdoberfläche zu verwüsten, während der geologischen Perioden zum Mechanismus der Natur gehörten. Entstehung der Berge.

*) Poggend. Annalen, XXV. 1.

Was sich aber von den ältesten bis auf die jüngsten Zeiten der Geschichte unsers Erdkörpers zu wiederholten Malen zugetragen hat, das kann sich im Laufe der wenigen Jahrtausende, während der das Menschengeschlecht die Erde bewohnt, auch einmal ereignet haben. Wir haben also, wie es Herr Professor Sedgwick mit Recht bemerkt, der Thatsache einer neueren Sündfluth alles Unglaubliche genommen, und mehrere englische Geologen scheinen gegenwärtig ebenfalls geneigt, die geschichtliche Sündfluth als das letzte Glied jener Reihe von Natur-Ereignissen zu betrachten, welche am meisten auf die Ein- und Vertheilung der neptunischen Formationen eingewirkt haben. Und wirklich hat diese Ansicht im Grunde nichts, was den von vielen Geologen vorgetragenen Lehren widerspräche. Man kann überdiefs in Bezug auf die Zukunft unsers Planeten die Bemerkung machen, dafs, wenn auch die Zahl der Umwälzungen seiner Oberfläche und die wirklich unterschiedenen Gebirgssysteme noch unbestimmt, die Reihe dieser successiven Glieder nur noch sehr unvollständig bekannt ist, dennoch die bereits bekannten Thatsachen schon zwischen gewissen Gränzen das Gesetz einschliefsen, welches die Aufeinanderfolge dieser Ereignisse versichtbaren wird, wenn sie erst alle vollständig bekannt sind. Daraus allein, dafs die gegenwärtige Höhe des Mont Blanc und des Monte Rosa sich von der letzten Umwälzung der Erdoberfläche herschreibt, ist ersichtlich (welch ein Platz andere, noch höhere Berge auch in derselben Reihe einnehmen mögen), dafs diese Reihe niemals die langsam und regelmäfsig abnehmende Form annehmen wird, welche direct zu dem Schlusse führen würde, dafs diese Gränze erreicht sei. Nichts sagt uns, dafs die Phänomene, deren

jüngste Paroxysmen so gewaltig waren, sich nicht mehr wiederholen werden. Wie provisorisch auch die Folge der Glieder sein mag, welche aus den bereits angestellten Beobachtungen hervorgeht, so ist es doch schwierig, darin eine Modification zu erblicken, welche auf die Voraussetzung führen könnte, die Felskruste unsers Erdkörpers habe die Eigenschaft verloren, sich successiv in verschiedenen Richtungen zu runzeln. Es ist schwierig, darin eine Veränderung vorauszusehen, welche die Versicherung gestattete, daſs die Ruhezeit, in der wir leben, nicht einmal wieder durch das Hervortreten eines neuen Gebirgsystems gestört werden könnte, in Folge neuer Verschiebungen des von uns bewohnten Bodens, hinsichtlich dessen die Erdbeben hinlänglich bekunden, daſs er nicht unerschütterlich ist.

Da die Unabhängigkeit der auf einander liegenden neptunischen Formationen das wichtigste und umfassendste Resultat des Studiums der oberflächlichen Schichten unsers Erdkörpers ausmacht, so ist es einer der Hauptzwecke meiner Untersuchungen gewesen, diese groſse Thatsache auf die gegenwärtig allgemein angenommene Ansicht, daſs die Kruste, welche diese Schichten nach einander verstärkten, nur dünn und schwach gewesen sei, zurückzuführen, und dabei zu zeigen, daſs diese Unabhängigkeit eine Folge und selbst ein Beweis von der gegenseitigen Unabhängigkeit der in verschiedenen Richtungen laufenden Gebirgssysteme ist.

Die Thatsache einer allgemeinen Gleichförmigkeit der Richtung aller gleichzeitig aufgerichteten Schichten, und folglich auch aller Gebirgskämme, die aus diesen Schichten gebildet sind, ist für das Studium der Gebirge eben so wichtig, als es die Thatsache der Unabhängigkeit der successiven Formatio-

nen für das Studium der über einander gelagerten Schichten ist. Die plötzlichen Richtungsveränderungen, welche man beim Uebergange einer Gruppe zu der anderen wahrnimmt, haben erlaubt, die Gebirge Europa's in eine gewisse Zahl von deutlich verschiedenen Systemen zu theilen, welche einander oft durchschneiden, ohne zusammen zu fallen.

An verschiedenen Beispielen, deren Zahl sich gegenwärtig auf zwölf beläuft, habe ich erkannt, dafs die plötzlichen Veränderungen, durch welche die in den neptunischen Formationen zwischen gewissen Schichtabtheilungen beobachteten Gränzlinien hervorgebracht worden sind, eine Coïncidenz zeigen mit der Aufrichtung der Schichten in eben so vielen Gebirgssystemen.

Diese Systeme, wenigstens die zugleich neuesten und hervorragendsten unter ihnen, scheinen mir, nach Allem, was Beobachtung und Induction mich bisher gelehrt haben, aus einer gewissen Zahl von Gebirgsketten zu bestehen, welche einem gröfsten Halbkreis der Erdoberfläche parallel laufen und eine Zone einnehmen, die, viel länger als breit, ein beträchtliches Stück eines gröfsten Kreises der Erdkugel umfafst. Zur Stütze des Hypothetischen in diesen Betrachtungen, denen gemäfs ein jedes dieser Gebirgssysteme das Product einer einzigen Verschiebungs-Epoche ist, läfst sich bemerken, dafs es leichter ist, sich eine geometrische Vorstellung davon zu machen, wie die starre Erdhülle in einem bedeutenden Stück eines ihrer gröfsten Kreise sich runzeln konnte, als wie sie es in einem eingeschränkten Raume hätte zu thun vermocht.

Wie gut es auch durch die Thatsachen, deren Gesammtheit die positive Geologie ausmacht, begründet sein mag, dafs die Erdoberfläche zwischen lan-

gen Ruhezeiten plötzliche und gewaltige Erschütterungen, und, in Folge derselben, Verschiebungen in einigen Theilen erlitten hat, oder mit anderen Worten, dafs dieselbe die sonderbare Eigenschaft besitzt, sich von Zeit zu Zeit in verschiedenen Richtungen zu runzeln, so ist doch der Geist nicht ganz befriedigt, wenn er nicht unter den jetzt thätigen Ursachen ein Element erblickt, das fähig wäre, solche von dem gewöhnlichen Gang der Dinge so abweichende Perturbationen von Zeit zu Zeit hervorzubringen.

Es ist natürlich hierbei an die Vulcanität zu denken. Doch scheinen jene grofsen Phänomene nicht anders mit der Vulcanität vergleichbar zu sein, als wenn man für diese die allgemeinste der bisher noch gegebenen Definitionen annimmt, und unter derselben, mit Ihnen, den Einflufs versteht, den das Innere eines Planeten, in den verschiedenen Stadien seiner Erkaltung, auf seine äufsere Hülle ausübt."

Es möge diefs genug sein, um zu zeigen, dafs de Beaumont im Grofsen sieht. In seiner Theorie der Erhebung der Gebirge ist es einer der Grundzüge, dafs die zu gleicher Zeit erhobenen Gebirge, das heifst diejenigen, von denen man findet, dafs sie eine gleiche Anzahl tertiärer Formationen mit sich erhoben haben, wodurch die ungleichen Erhebungsepochen bestimmt werden, mit einander parallele Gebirgszüge bilden. Conybeare *) hat diese Ideen einer Prüfung unterworfen, mit der Umsicht und Schärfe, welche diesen ausgezeichneten Geologen characterisiren. Da nur erst der Anfang dieser Bemerkungen mitgetheilt ist, so kann ich nur das allgemeine Resultat daraus anführen, dafs Conybeare

*) L. and E. Phil. Mag. I. 118.

Beaumont's Ansicht von der Entstehung der Gebirge durch Erhebung zu theilen scheint, bei ihrer Untersuchung aber findet, dafs gewisse davon langsam, ohne gewaltsame Zerberstungen, emporgehoben sind, andere aber eine rasche Entstehung mit entsprechenden Zerstörungen in den Schichten verrathen. Ferner sucht er zu zeigen, dafs einige Gebirgsstrecken in England, welche dieselben tertiären Formationen, wie andere in südlicheren Gegenden in Europa emporgehoben haben, in Osten und Westen verlaufen, während die letzteren von Beaumont beobachteten in Norden und Süden gehen. — Ohne Zweifel wird dieser wichtige theoretische Theil der Geologie noch lange einer läuternden ernsten Prüfung unterworfen sein, wodurch er unstreitig um so mehr entwickelt und um so mehr erklärend werden wird.

Thatsachen gegen die plutonische Ansicht der Geogonie.

Fox *), dem man verschiedene Beobachtungen zur Bestätigung der Temperatur-Zunahme in der Tiefe der Gruben zu danken hat, will durch einige andere Versuche das Resultat vernichten, wovon diese Versuche die sprechendsten Beweise sind, nämlich die Bildung der Urgebirge auf sogenanntem plutonischen Wege. Er hat nämlich die Veränderungen untersucht, welche diese Gebirgsarten durch Erhitzung bis zum Glühen und durch Schmelzung erleiden, und vergleicht sie mit dem, was sich z. B. an den Gängen sowohl älterer Gebirgsarten als von Trapp findet, und aus der bestimmten Verschiedenheit schliefst er, dafs, wie auch die Gänge entstanden sein mögen, diefs nicht auf die Weise geschehen sein könne, dafs eine geschmolzene Masse in eine Spalte gelangt sei. Gegen diese Versuche braucht

*) L. and E. Phil. Mag. I. 338.

um nur einen Jedermann bekannten Umstand anzuführen, dafs geschmolzene Silicate von Alkali und Erden, wenn sie in einer gewisseren kürzeren Zeit erkalten, Glas bilden, dafs aber, wenn die Erkaltung besonders beim Erstarren der Masse sehr langsam vor sich geht, eine undurchsichtige Zusammenhäufung von krystallisirten Silicaten gebildet wird. Von raschen und grofsen Temperatur-Veränderungen darf man also nicht auf das schliefsen, was bei äufserst langsamen vor sich gehen kann.

Ob Erdbeben mit dem Barometerstand in Zusammenhang stehen.

Es ist ein allgemeiner Glaube, auch in Schweden, dafs die Erdbeben mit der Witterung und der Barometerhöhe im Zusammenhange stehen. Der Grund, worauf sich eine so allgemein verbreitete Meinung stützt, ist nicht einzusehen, wenn er nicht darin besteht, dafs eine bevorstehende Erderschütterung eher zum Ausbruche kommen könne, wenn das Barometer fällt und der Druck von oben sich vermindert; allein dieses Mehr oder Weniger im Druck macht im Ganzen einen so geringen Bruch von der unermefslichen mechanischen Kraft aus, die zur Hervorbringung eines Erdbebens erforderlich ist, dafs es wohl ohne allen Einflufs sein möchte. Hoffmann *), der sich für das Studium der geognostischen Verhältnisse von Sicilien ungefähr ein Jahr lang in und bei Palermo, einem Ort, wo Erdbeben häufiger als irgendwo anders vorkommen, aufgehalten hat, hatte Gelegenheit, die vom Astronomen Cacciatore im Verlaufe von 40 Jahren gemachten genauen Beobachtungen, während welcher 53 Erdbeben statt fanden, zu benutzen. Während dieser ganzen Zeit finden sich die täglich 4 Mal gemachten Witterungs- und Barometer-Beobachtungen angezeichnet, und aus die-

*) Poggend. Annalen, XXIV. 49.

sen folgt, dafs Erdbeben daselbst unter allen Witterungsverhältnissen und bei jeder Art von Barometerstand statt gefunden haben; einige kamen mehr vor, als das Barometer über dem Medium war; und zu den Zeiten, wo das Barometer während dieses Zeitraums am niedrigsten stand, fand zufälligerweise kein Erdbeben statt, wodurch Hoffmann für bestätigt hält, was vor ihm der Italiäner Scina (Topografia di Palermo) geäufsert hat: dafs Erdbeben bei jeder Art von Witterung ausgebrochen, und dafs ihnen keine äufsere Zeichen vorausgegangen sind. Dabei macht jedoch Hoffmann darauf aufmerksam, dafs von diesen 53 Erdbeben 13 im Monat März in verschiedenen Jahren statt gefunden haben, dafs dagegen die höchste Anzahl in anderen Monaten 6 gewesen sei, nämlich im Juni, August und September.

Veränderung des Niveau's im Caspischen Meer. Schon seit längerer Zeit hat es eben so sehr die Aufmerksamkeit als Verwunderung erregt, dafs die Wasserhöhe im Caspischen Meere in der kurzen Periode, die für diese Landschaft historisch genannt werden kann, mehrere Veränderungen erlitten, und deutliche Beweise für Niveau-Unterschiede von selbst 50 Fufs geliefert hat. Städte sind von seinen Küsten verschwunden, wie namentlich Terek, dessen Einwohner Peter der Grofse wegen der gefährlichen Lage der Stadt wegziehen liefs. Die Stelle und die Häuser sind nun verschwunden, man weifs nicht wie. Auf manchen Stellen ragen Thurmspitzen alter Gebäude aus dem Wasser heraus. Auf einer unbewohnten Insel finden sich Spuren von Wegen. Lenz *) hat hierüber in Baku interessante Untersuchungen angestellt, aus denen hervorgeht, dafs die

*) Poggend. Annalen, XXIV. 49.

Oberfläche des Meeres seit 1816 um 10 Fufs gesunken ist. Lenz ist der Meinung, es könne dieses Phänomen vielleicht einer Senkung des Meeres-Bodens in dem südlichen Theil zugeschrieben werden, wodurch also das Becken tiefer geworden sei. Indessen bedarf es vielleicht nicht so ungewöhnlicher Ursachen. Wenn man auf der Karte die Thal-Ausdehnung, deren Meteorwasser vom Caspischen Meer aufgenommen werden und von ihm abdunsten soll, überblickt, so findet man leicht, dafs nach mehrere Jahre auf einander folgenden strengen, schneereichen Wintern, so wie während kalter und feuchter Sommer, auf der einen Seite der Wasserzuflufs vermehrt, und auf der andern die Verdunstung vermindert wird, so dafs die Wasserhöhe im Caspischen Meere sehr grofsen Fluctuationen unterworfen sein mufs. Dasselbe würde bei allen unseren Seen eine gewöhnliche Erscheinung sein, wenn sie, wie das Caspische Meer, den Abflufs nicht hätten, wodurch gegenwärtig ihre Wasserhöhe regulirt wird.

Leonhard's Werk über die Basaltgebilde.

Die bei einem grofsen Theil der zur Freiberger Schule gehörenden deutschen Geologen unentschiedene Frage, als was die Basalte und der Trapp zu betrachten seien, deren Bildung die Freiberger Schule auf nassem Wege annahm, gleich der des Orthoceratitenkalks, den sie öfters bedecken, scheint nun zu Gunsten der plutonischen Ansicht definitiv entschieden zu sein durch Leonhard's Arbeit: Die Basaltberge in ihren Beziehungen zu normalen und abnormen Felsmassen *). Der verdienstvolle Verfasser hat vor Herausgabe dieser Arbeit mehrere der an dieser Gebirgsart reichsten Länder und Gegenden selbst besucht und studirt, und seine Aeufserungen sind also das Resultat eigner Beobachtung. Es liegt natürlicherweise aufser dem Bereiche dieses Berichtes, von dieser vortrefflichen Arbeit mehr als ihr Erscheinen zu erwähnen.

Geognostische Karte

Herr von Hisinger hat eine geognostische Karte von Schweden herausgegeben, von seiner süd-

*) Stuttgard 1832. 2 Theile, mit Atlas.

von Schweden. lichen Spitze an bis zu den nördlicheren Theilen der Gouvernemente von Gefleborg und Fahlun, oder den Theilen des Landes, welche vor anderen der Gegenstand seiner eignen, vieljährigen geologischen Forschungen gewesen sind. Sie ist die erste Karte dieser Art, die wir über einen so grofsen Theil des Vaterlandes erhalten haben. Sie ist in grofsem Format.

Geognostische Karte von Jemtland und dem nördlichen Amt von Trondhjem. Auf einer Reise in Jemtland und dem nördlichen Amt von Trondhjem hat Keilhau *) Beiträge zu einer geognostischen Karte von diesen Landschaften und besonders von dem Theil davon gesammelt, welchen die Uebergangsformation einnimmt, und woraus er einen Entwurf zu einer geognostischen Karte besonders von Jemtland ausgeführt hat. Er hat ausführlich die geognostischen Verhältnisse der von ihm besuchten Stellen beschrieben, und dabei besondere Aufmerksamkeit auf die Ueberlagerung der Uebergangsgebirge über den Urgebirgen verwendet. Dabei fand er, in Uebereinstimmung mit seinen früher mitgetheilten Ansichten (Jahresb. 1830, p. 283.), niemals eine scharfe Grenze zwischen beiden, sondern fand sie stets im Uebergang auf eine Weise mit einander gemengt, die mit der Vorstellung von dem plutonischen Ursprung der einen, und dem neptunischen der anderen unvereinbar sei.

*) Magazin for Naturvidenskaberne. An den Räkke, I. 18.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin.



